



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

WILSON BITENCOURT BARRETO JUNIOR

**INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA
DE MATERIAIS A BASE DE TiO₂ E ESTUDO DA
FOTODEGRADAÇÃO DA ATRAZINA**

Salvador

2019

WILSON BITENCOURT BARRETO JUNIOR

**INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA
DE MATERIAIS A BASE DE TiO₂ E ESTUDO DA
FOTODEGRADAÇÃO DA ATRAZINA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação
em Química da Universidade Federal da Bahia
como requisito para obtenção do grau de Doutor
em Química.

Orientadora: Prof. Dr^a. Adriane Viana do Rosário
Co-Orientadora: Prof. Dr^a. Luciana Bagdeve de
Oliveira dos Santos

Salvador

2019

Barreto Junior, Wilson Bitencourt
INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE
MATERIAIS A BASE DE TiO₂ E ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO
DA ATRAZINA / Wilson Bitencourt Barreto Junior. --
Salvador, 2019.
146 f. : il

Orientadora: Adriane Viana do Rosário.
Coorientadora: Luciana Bagdeve de Oliveira dos
Santos.

Tese (Doutorado - Pós-graduação em química) --
Universidade Federal da Bahia, UFBA- Universidade
Federal da Bahia, 2019.

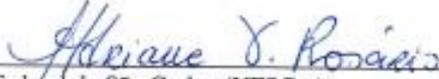
1. Fotocatálise. 2. Método Pechini. 3. Atrazina.
I. Rosário, Adriane Viana do. II. Santos, Luciana
Bagdeve de Oliveira dos . III. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

WILSON BITENCOURT BARRETO JUNIOR

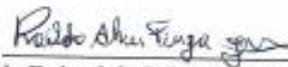
“INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE MATERIAIS A BASE DE TiO₂
E ESTUDO DA FOTODECOMPOSIÇÃO DE ATRAZINA”

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Adriane Viana do Rosário 
Doutorado em Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Luciana Bagdeve de Oliveira dos Santos 
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Estadual de Feira de Santana

Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas 
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Rauldo Alves Fiuza Junior 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Gilberto Abate 
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal do Paraná

Prof. Dr. Tereza Simone Mascarenhas Santos 
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Estadual de Feira de Santana

Salvador, 06 de dezembro de 2019.

A minha linda mãe, que tanto lutou para eu conseguir este objetivo, obrigado por tudo!

AGRADECIMENTOS

A minha saudosa mãe por sempre ter me incentivado chegar onde cheguei, e sei que ela está muito feliz em algum lugar olhando por mim. A todos meus familiares dos quais obtive apoio principalmente meu pai, minha vó Rosa e meu tio Barrêto.

A minha namorada Alana, que sempre esteve comigo em todas as horas, obrigado por tudo.

A Prof^a Adriane, por sua orientação, amizade e principalmente pela paciência, a oportunidade e sua disponibilidade, muito obrigado.

A minha coorientadora Profa. Luciana Bagdeve e a Prof^a Valéria Fernandes e aos outros professores que cruzaram o meu caminho e que contribuíram neste trabalho.

Aos meus amigos químicos da UESB, aos meus amigos de Salvador, Jequié, Vitória da Conquista, todos tiveram sua parcela de contribuição. Aos meus amigos mais próximos, Thiago, Edvaldo, Edgar, Edson, Victor, Marcinho, Lucas obrigado pelas palavras de apoio quando precisei.

Ao Vilberto pelas análises de DRX.

Ao Laboratório CATAM pelas análises de DRX e BET.

Ao grupo de pesquisa LABCAT e aos professores Artur Mascarenhas e Raildo Fiuza, pelas análises de DRX, BET.

A professora Tereza Santos da UEFS pelas análises de DQO, ao Prof. Ernesto Pereira da UFSCar e seu grupo pelas análises de reflectância.

E a todos meus amigos do laboratório pela ajuda nestes 4 anos em especial a Luiza, Rodrigo, Gibaut, João Tenório, Gala, Jéssica, Roger, Mauricio, Pedro, Luiz Henrique e Najara que participaram dessa caminhada.

Obrigado a Fapesb pela bolsa disponibilizada.

Barreto, Wilson Bitencourt Junior. **Investigação da atividade fotocatalítica de materiais a base de TiO₂ e estudo da fotodegradação da atrazina.** Orientadora: Adriane Viana do Rosário. 2019. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2019.

RESUMO

O dióxido de titânio (TiO₂), é um dos semicondutores mais utilizados por possuir excelentes características e porque pode ser aplicado em diversas áreas, principalmente na fotocatalise. O TiO₂ apresenta um valor de bandgap de 3,2 eV, significando uma absorção em uma região do UVpróximo-UVA, limitando seu uso. Além disso, a alta velocidade de recombinação dos portadores de carga fotogerados, compromete seu desempenho. Logo, se faz necessário a ampliação do seu espectro de absorção e modificações no óxido que evitem o processo de recombinação dos portadores de carga. Uma das alternativas é a adição de outros metais de transição à síntese do óxido, seja por efeito de dopagem ou pela formação de fases mistas. Neste trabalho, os íons Zn²⁺ e W⁶⁺, foram adicionados à síntese do TiO₂ através do Método de Pechini. Dois grupos de fotocatalisadores, Zn-TiO₂ e W-TiO₂, foram preparados com diferentes concentrações dos dopantes e em diferentes temperaturas (500 °C e 700 °C). Inicialmente os ensaios de degradação foram testados frente a um composto modelo (azul de metileno-AM) com intuito de investigar a fotoatividade destes materiais, para posteriormente utilizá-los no estudo da decomposição do herbicida atrazina (ATZ). Os processos de fotodegradação do AM e da ATZ foram monitorados através da técnica de Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível (UV-vis) e por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). Os semicondutores foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), refletância difusa e análise de área superficial por BET. Estes estudos nos permitiram avaliar a fotoatividade dos materiais sintetizados e relacionar o comportamento catalítico com suas características estruturais e ópticas. A adição de Zn²⁺ e W⁶⁺ levou a efeitos absolutamente distintos sobre as propriedades estruturais do TiO₂. Para o tratamento térmico a 700 °C, o aumento da adição de Zn²⁺ induziu a conversão parcial da fase anatase em rutilo e para os maiores níveis de concentração de Zn²⁺, ocorreu a segregação de uma fase de ZnTiO₃. No caso do sistema W-TiO₂ sintetizado na mesma temperatura, o aumento da concentração de W⁶⁺ reduziu o tamanho de partícula da fase anatase e inibiu a conversão de anatase em rutilo. Para altas concentrações de W⁶⁺, surgiu também uma

fase segregada de WO_3 . Ambos os sistemas demonstraram melhora da atividade fotocatalítica frente a reação de decomposição do AM. Entretanto, os melhores resultados foram apresentados por amostras contendo W^{6+} . Excepcionalmente amostras com alto teor de W^{6+} demonstraram atividade catalítica na ausência de luz UV e visível. A fotodegradação da atrazina foi realizada com as amostras que demonstraram maior potencial para a aplicação. O melhor resultado foi obtido com a amostra de catalisador contendo 2,0 mol% de W^{6+} , com o qual a concentração da atrazina foi reduzida em 37% nos primeiros 60 min e foi consumida em sua quase totalidade após 420 min. Durante o processo de decomposição detectou-se os produtos de degradação desetilatrizona (DEA) e desetil-desisopropil-atrazina (DE-DIA).

Palavras-chave: Fotocatálise, Método Pechini, Atrazina.

Barreto, Wilson Bitencourt Junior. **Investigation of photocatalytic activity of TiO₂-based materials and study of atrazine photodegradation.** Advisor: Adriane Viana do Rosário. 2019. Thesis (Doctorate in Chemistry) - Institute of Chemistry, Federal University of Bahia, Salvador, 2019.

ABSTRACT

Titanium dioxide (TiO₂) is one of the most used semiconductors due to its excellent characteristics and because it can be applied in many areas, specially in photocatalysis. TiO₂ has a band gap of 3.2 eV, meaning an absorption in near UV–UVA region, limiting its use. In addition, the high recombination rate of the photogenerated charge carriers, damage its performance. Therefore, it is necessary to increase its absorption spectrum and to produce modifications on the oxide that avoid the charge carriers recombination process. One alternative is the addition of others transition metals to the oxide synthesis, either by doping or by the mixed phases formation. In this work, Zn²⁺ and W⁶⁺ ions were added to the TiO₂ synthesis by the Pechini method. Two photocatalysts groups, Zn-TiO₂ and W-TiO₂, were prepared with different dopant concentrations and at different temperatures (500°C and 700°C). Initially, the catalysts were tested using a model compound (methylene blue – MB), in order to investigate the photoactivity of these materials, and after use them in the study of the decomposition of the atrazine (ATZ) herbicide. AM and ATZ photodegradation processes were monitored by UV-Vis spectroscopy and high efficiency liquid chromatography (HPLC) techniques. Semiconductors were characterized by x-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance and BET-surface area. These studies allowed us to evaluate the photoactivity of the synthesized materials and to relate the catalytic behavior with their structural and optical characteristics. The addition of Zn²⁺ and W⁶⁺ leads to different effects on TiO₂ structural properties. For the heat treatment at 700°C, the increase of Zn²⁺ addition induced the partial conversion of the anatase phase to rutile and for the higher Zn²⁺ concentration levels, a ZnTiO₃ phase segregation occurred. In the case of the W-TiO₂ system synthesized at the same temperature, the increasing on the W⁶⁺ concentration reduced the anatase phase particle size and the conversion of the anatase to rutile. At high W⁶⁺ concentrations, a WO₃ segregate phase also to arise. Both systems showed improvement of photocatalytic activity in the decomposition of MB. However, the best results were presented by samples containing W⁶⁺. Exceptionally, samples with high W⁶⁺ amount

showed catalytic activity in the absence of UV and visible light. Atrazine photodegradation was performed with the samples that demonstrated the greatest potential for application. The best results were obtained with the catalyst sample containing 2.0 mol% of W^{6+} , whereby the atrazine concentration was reduced in 37% in the first 60 min and was almost completely consumed after 420 min. During the ATZ decomposition process, the degradation products desethylatrazine (DEA) and desethyl-desisopropyl-atrazine (DE-DIA) were detected.

Keywords: Photocatalysis, Pechini Method, Atrazine.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura geral das triazinas	25
Figura 2: Modelo de bandas para metais (a,b), semicondutores (c), e isolantes (d)	38
Figura 3: Representação esquemática de energia de bandas e potenciais periódicos em um cristal. E_g =(band gap).....	39
Figura 4: Representação esquemática de energia de bandas e suas densidades relativas para as bandas de condução e valência, e seus níveis doadores e receptores, a) semicondutor intrínseco, b) semicondutor tipo-n, C) semicondutor tipo-p.....	41
Figura 5: Representação dos níveis de energia em semicondutores extrínsecos: a) semicondutor tipo-n, b) semicondutor tipo-p. E_{BC} , E_{BV} , E_g e E_F representam as energias de: Banda de condução, Banda de valência, Band Gap, Nível de Fermi,	43
Figura 6: Mecanismo para a fotoativação de um semicondutor.	45
Figura 7: Valores de potenciais de banda para alguns semicondutores e suas respectivas posições, em pH = 1.....	46
Figura 8: Escalas de tempo das reações em fotocatalise.....	49
Figura 9: Estruturas Cristalinas do TiO_2 : Anatase (A), Rutilo (B), brokita(C).....	53
Figura 10: a) Partícula de um semicondutor modificado com metal. b) Representação esquemática da barreira Schottky.....	58
Figura 11: Mecanismo de fotocatalise do TiO_2 ; $h\nu_1$: TiO_2 puro; $h\nu_2$: TiO_2 -Metal e $h\nu_3$: TiO_2 -não metal.	63
Figura 12: Mecanismo simplificado de sensibilização por corante induzida por luz visível.....	66
Figura 13: Preparação das amostras de TiO_2 dopada pelo método de Pechini.....	69
Figura 14: Sistema de reação. A = reator com camisa de termostatização, B = lâmpadas de LED ($\lambda=365$ nm), C =fonte de alimentação, D =multímetro, E =banho termostático, F=Agitador magnético.	72
Figura 15: Estrutura química do azul de metileno	77
Figura 16: Espectros de absorção UV-Vis do azul de metileno após diferentes tempos de irradiação UV em presença da amostra TiO_2 -T700	78
Figura 17: Curvas de descoloração do azul de metileno em função do tempo em suspensões de amostras de TiO_2 contendo Zn^{2+}	79
Figura 18: Espectros de absorção UV-Vis após diferentes tempos de irradiação UV em presença das amostras a) W0,5T700 e b) W1,0-T700.....	82
Figura 19: Curvas de degradação fotocatalítica do azul de metileno em suspensões de amostras de TiO_2 contendo W	83
Figura 20: Espectros de absorção UV-Vis da solução de azul de metileno (—) antes e (—)	

após 3 min no escuro em presença da amostra W2,0-T700	85
Figura 21: Difrátogramas de raios-X dos pós de Zn-TiO ₂ preparados a (a) 500°C e (b) 700°C	87
Figura 22: Parâmetros de rede da fase anatase em função da quantidade nominal de Zn ²⁺	90
Figura 23: Gráficos de reflectância difusa para semicondutores Zn-TiO ₂ a) Zn-TiO ₂ -500 e b) Zn-TiO ₂ -700.....	92
Figura 24: . Valores de Band gap (E _g) em função da quantidade nominal de Zn ²⁺ (% em mol) para semicondutores Zn-TiO ₂ calcinados a 500°C	93
Figura 25: Valores de Band gap (E _g) em função da quantidade nominal de Zn ²⁺ (% em mol) para semicondutores Zn-TiO ₂ calcinados a 700°C.....	94
Figura 26: Difrátogramas de raios-X dos pós de W-TiO ₂ preparados a (a) 500°C e (b) 700°C..	95
Figura 27: Representação esquemática da heterojunção WO ₃ /TiO ₂	98
Figura 28: Parâmetros de rede em função da quantidade nominal de W ⁶⁺ (a) anatase e (b) rutilo	100
Figura 29: Gráficos de reflectância difusa para semicondutores W-TiO ₂ a) W-TiO ₂ -500 e b) W-TiO ₂ -700.....	101
Figura 30: Valores de Band gap (E _g) estimados em função da concentração nominal de W ⁶⁺ para as amostras tratadas a a) 500°C e b) 700°C	102
Figura 31: Cromatograma do sinal de resposta <i>versus</i> o tempo de retenção, padrão da atrazina em uma concentração de 1,0 mg/L.....	106
Figura 32: Curvas de degradação da ATZ em função do tempo em suspensões de amostras de TiO ₂ contendo W ⁶⁺	107
Figura 33: Representação esquemática da degradação da ATZ e seus intermediários formados	109
Figura 34: Cromatogramas de degradação da ATZ e da formação dos produtos de degradação (DEA e DE-DIA) em função do tempo após tratamento com os catalisadores: a) W 1,0 -T700 e b) W 2,0 -T700.Este mesmo perfil de comportamento foi observado para a ATZ após reação com a amostra de W 2,0-T700.	110
Figura 35: Variação da concentração da ATZ e seus produtos de degradação (DEA e DE-DIA) em função do tempo de reação com o fotocatalisador a) TiO ₂ -Pura, b) W 1,0 W-T700 e c) W 2,0 W-T700	112

TABELAS

Tabela 1 - Os 10 ingredientes ativos mais vendidos - 2017	15
Tabela 2 - Classificação dos pesticidas por organismos	22
Tabela 3 - Exemplos de classificação de pesticidas de acordo a estrutura química	22
Tabela 4 - Principais grupos de Herbicidas	25
Tabela 5 - Estruturas de algumas clorotriazinas mais utilizadas e seus produtos de formação.....	26
Tabela 6 - Propriedades físico-químicas das cloroatrazinas e seus produtos de formação	27
Tabela 7 - Principais grupos de Herbicidas	28
Tabela 8 - Valores do potencial padrão de redução (E°) de espécies oxidantes em relação a um eletrodo padrão de hidrogênio.....	32
Tabela 9 - Fotocatalisadores produzidos e condições de síntese para o sistema Zn-TiO ₂	70
Tabela 10 - Fotocatalisadores produzidos e condições de síntese para o sistema W-TiO ₂	70
Tabela 11 - Trabalhos relacionados ao uso do azul de metileno utilizando semicondutores de TiO ₂ dopado com algumas impurezas, método de preparação e sua aplicação	80
Tabela 12 - Valores de k e $t_{1/2}$ obtidos da irradiação UV para a fotooxidação do azul de metileno com amostras do sistema W-TiO ₂	84
Tabela 13 - Valores de k e $t_{1/2}$ obtidos da irradiação UV para a fotooxidação do azul de metileno com amostras do sistema Zn-TiO ₂	86
Tabela 14 - Parâmetros quantificados: percentual das fases, tamanho médio de cristalito (D_s), área superficial específica (S_{BET}) e band gap ótico (E_g)	90
Tabela 15 - Parâmetros quantificados: percentual das fases, tamanho médio de cristalito (D_s), área superficial específica (S_{BET}) e band gap ótico (E_g)	96
Tabela 16 - Diferentes processos oxidativos (POAs) aplicados na atrazina e em outros pesticidas	105
Tabela 17 - Valores de k e $t_{1/2}$ obtidos da reação da ATZ frente aos diferentes catalisadores sob irradiação	107
Tabela 18 - Valores de DQO obtidos para a reação da ATZ frente aos diferentes catalisadores	114

SUMÁRIO

1	Introdução.....	16
2	Objetivos.....	20
2.1	Objetivo Geral	20
2.2	Objetivos Específicos.....	20
3	Revisão de Literatura.....	21
3.1	Pesticidas - Breve Histórico	21
3.2	Classes de Pesticidas.....	23
3.3	Herbicidas	26
4	Fotocatálise Heterogênea.....	33
4.1	Gênese do uso de semicondutores na Fotocatálise.....	36
4.2	Princípios e Propriedades Eletrônicas de Semicondutores.....	39
4.3	Fotoativação de Semicondutores e do TiO₂.....	46
4.4	Morfologia e Propriedades Básicas do TiO₂	54
5	Modificação de Rede e Superfície do Semicondutor	57
5.1	Heteroestruturas.....	57
5.2	Metalização.....	58
5.3	Dopagem.....	62
5.3.1	Dopagem com metais.....	64
5.3.2	Dopagem com não metais.....	66
5.4	Sensibilização por Corantes.....	67
6	Materiais e Métodos.....	70
6.1	Reagentes.....	70
6.2	Síntese dos fotocatalisadores	70
7.3	Técnicas de Caracterização e Análise.....	73
7.3.1	Estudo fotocatalítico.....	73
7.3.2	Avaliação da atividade fotocatalítica.....	73
7.4	Procedimento Analítico.....	74
7.5	Caracterização Estrutural (DRX).....	75
7.5.1	Caracterizações espectroscópicas.....	76
7.6	Demanda química de oxigênio (DQO).....	76
8	Resultados e Discussão.....	77
8.1	Estudos fotocatalíticos com azul de metileno.....	79
8.2	Caracterizações físicas das amostras de Zn-TiO₂ e W-TiO₂.....	89
8.3	Estudo de decomposição da Atrazina usando TiO₂.. ..	106
9	Conclusões.....	117
10	Referência Bibliográfica.....	119

Apêndice	133
-----------------------	------------

1 Introdução

Desde os anos 1900, houve melhorias significativas nos rendimentos da agricultura, principalmente em: algodão, sorgo, soja, trigo, tomate, entre outros. Nas últimas décadas, ocorreu um fenômeno de aumento de produção de alimentos com intuito de suprir os mercados internos e externos. A utilização de pesticidas está estreitamente ligada a necessidade de suprimento de alimentos em função do crescimento populacional. Segundo a ONU¹ a população mundial duplicará nos próximos trinta anos. Segundo indicativos, as Nações Unidas preveem que os suprimentos alimentares precisam ser triplicados até o fim do século, com o objetivo de assegurar um grau de nutrição razoável em torno do mundo².

Houve uma intensificação das regulamentações e a ampliação das fiscalizações indicam que, tanto no âmbito nacional como internacional, a situação do mercado de alimentos requer grande esforço dos países para que exista uma adequação aos sistemas de controle e segurança.

O Brasil apresenta-se como uma das maiores potências agrícolas do mundo, se destacando por ser um dos maiores consumidores de agrotóxicos, substâncias químicas ou biológicas. Defensivos agrícolas, pesticidas, praguicidas, biocidas, agroquímicos, produtos fitofarmacêuticos ou produtos fitossanitários são designações genéricas para os vários produtos químicos usados na agricultura. A comercialização desses produtos no país gera em torno de dez bilhões de dólares por ano o que representa 20% do mercado mundial, estimado em US\$ 50 bilhões³.

Segundo o Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), os agricultores brasileiros em 2010, consumiram 270 mil toneladas de ingredientes ativos de agrotóxicos e em 2017 o valor aumentou em cerca de 50% (Tabela 1). Os defensivos agrícolas ou agrotóxicos são encontrados no mercado na forma de formulações que incluem um (ou mais) ingrediente (s) ativo (s), que é a substância que tem ação sobre os organismos-alvo.

Tabela 1 - Os 10 ingredientes ativos mais vendidos - 2017

Unidade de medida: toneladas de IA		
Ingrediente Ativo	Vendas (ton)	Ranking
Glifosato e seus sais	173.150,75	1°
2,4-D	57.389,35	2°
Mancozebe	30.815,09	3°
Acefato	27.057,66	4°
Óleo mineral	26.777,62	5°
Atrazina	24.730,90	6°
Óleo vegetal	13.479,17	7°
Dicloreto de paraquate	11.756,39	8°
Imidacloprido	9.364,57	9°
Oxicloreto de cobre	7.443,62	10°

Fonte: IBAMA / Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto nº 4.074/2002⁴.

Segundo o IBAMA⁴, as vendas de agrotóxicos e afins (unidade: tonelada de ingrediente ativo) no Nordeste aumentou 5 vezes no período entre 2000 e 2017 e na Bahia o aumento foi ainda maior em torno de 6,7 vezes.

A discussão sobre o emprego de pesticidas no Brasil sempre é pobremente discutida com a população. O ministro do meio ambiente do governo de Michel Temer, Blairo Maggi, propôs em 2002 uma Lei (PL) nº 6.299/02, que foi aprovada pela Câmara dos Deputados em junho/2018. O projeto tem o intuito de substituir o termo “agrotóxico”, que é comumente utilizado, por “defensivo fitossanitário e produtos de controle ambiental”. Para quem argumenta a favor da modificação diz que o termo é pejorativo e só é aplicado no nosso país.

Entretanto, nas principais línguas do mundo, adotam-se variações com a mesma etimologia: pesticidas (espanhol), pesticide (inglês). As entidades que fazem campanha para a substituição do termo “agrotóxico” alegam que com a mudança, à aceitação pelo agrotóxico possa aumentar, fazendo uso de um nome menos impactante.

A aplicação em larga escala desses produtos, também conhecidos como pesticidas, agroquímicos e defensivos fitossanitários ou agrícolas, é produto de diversos fatores. O Brasil por ser um país tropical, não conta com o período de inverno para suspender o ciclo das pragas na agricultura, como ocorre em países de clima temperado. O aumento do uso desses produtos está relacionado à evolução da produção agrícola (a safra de grãos saltou de 149 milhões de toneladas em 2010 para 238 milhões em 2017) e da expansão no país da monocultura, sistema que altera o equilíbrio do ecossistema e afeta a biodiversidade,

favorecendo o surgimento de pragas e doenças⁵.

Os agrotóxicos são em sua maioria poluentes orgânicos persistentes. São apontados como um problema decorrente em relação à qualidade de recursos hídricos. Muitos pesticidas são resistentes aos sistemas típicos de degradação e, conseqüentemente, há um aumento da sua permanência no meio ambiente por longos períodos de tempo⁶.

A compreensão das características e da dinâmica destes poluentes e conhecimento do caminho dos mesmos é fundamental para avaliar seus potenciais impactos. Entender sua cinética e mecanismo, poderá auxiliar na solução de diversos problemas que impactam sobre o meio ambiente.

A degradação fotoquímica mediada por radiação apresenta um papel importante no destino destes compostos. Deste modo, a fotocatalise heterogênea usando semicondutores, como o TiO_2 , tem atraído muita atenção, em específico, pela sua capacidade de descolorir corantes contidos em águas residuais, uma vez que, os mesmos são geralmente resistentes a ação biológica. A fotocatalise heterogênea usando TiO_2 é um método promissor para a eliminação quase ou completa de contaminantes indesejáveis, qualquer que seja a fase em que estes se encontrem, gasosa ou aquosa, possibilitando o uso de diferentes fontes de radiação, luz solar ou artificial. O TiO_2 é estável quimicamente no escuro, entretanto, quando irradiado com luz ultravioleta ele é ativado e torna-se capaz de produzir diversas reações químicas⁷.

O mecanismo fotocatalítico pode ser explicado pelo modelo de bandas. O fenômeno é iniciado pela absorção do fóton com energia igual ou maior ao intervalo de banda proibida do TiO_2 (3,2 eV para a fase anatase) produzindo um par elétron-buraco (e^-/h^+)⁸. Um elétron é promovido para a banda de condução (BC) enquanto um buraco com carga positiva é gerado na banda de valência (BV). Os elétrons e os buracos podem reagir na superfície do semicondutor com espécies adsorvidas ou se recombinar tanto na superfície como no interior do semicondutor. Após reagir com a água, os buracos podem produzir radicais hidroxilas ($\text{OH}\cdot$) com alto poder oxidante. A depender das condições do meio reacional os radicais $\text{OH}\cdot$, H_2O_2 e O_2 podem desempenhar papéis importantes no mecanismo de reação fotocatalítica. Embora teoricamente o processo pareça ser a solução para o problema dos contaminantes, a viabilidade do uso de TiO_2 comercialmente como material fotocatalítico esbarra no fenômeno da recombinação dos portadores de carga fotogerados, elétrons (e^-) e buracos (h^+). A recombinação dos pares e^-/h^+ acontece rapidamente, em tempos da ordem de nanossegundos, o que acaba limitando a eficiência dos processos fotocatalíticos na superfície do óxido.

As estratégias para melhorar a fotoatividade deste material têm consistido principalmente na modificação das partículas de TiO_2 por dopagem com íons metálicos, a qual possibilita a diminuição do bandgap do semicondutor abrangendo também absorções na região do espectro visível. A formação de interfaces sólido-sólido com produção de outras fases segregadas também tem resultado no aumento da fotoatividade em função de uma maior separação de cargas. Em particular, a introdução de nanopartículas de metais nobres como, Au, Ag e Pt, tem resultado em um aumento da atividade fotocatalítica do material, uma vez que, a presença da interface TiO_2 /metal promove a transferência de elétrons da banda de condução do óxido para o metal, minimizando os processos de recombinação do par e^-/h^+ . Adicionalmente, os sítios metálicos podem atuar como centros redutores, aumentando conseqüentemente a fotoatividade do catalisador.

Neste contexto, neste trabalho procurou-se estudar a fotoatividade de alguns semicondutores sintetizados por uma rota química alternativa, sobre um composto modelo (azul de metileno) e um dos herbicidas mais vendidos e utilizados no Brasil em diversas culturas, como milho, soja e cana-de açúcar, a atrazina (ATZ). Assim, o trabalho foi dividido em duas partes, como detalhado a seguir.

No capítulo 8, os subitens 8.1 e 8.2 apresenta a síntese e caracterização de semicondutores de dióxido de titânio modificados com íons metálicos, mais especificamente zinco e tungstênio e o estudo da fotoatividade destes materiais sobre a reação de descoloração de um composto modelo, o azul de metileno.

No subitem 8.3, os semicondutores foram aplicados para a promoção da fotodegradação do pesticida Atrazina (ATZ), os efeitos da taxa da concentração inicial e final da fotólise da ATZ. É importante ressaltar que neste trabalho os semicondutores foram produzidos pelo método Pechini, o qual é escassamente citado na literatura para esse propósito.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Este projeto teve por objetivo investigar a atividade fotocatalítica e analisar a degradação da atrazina utilizando semicondutores a base de dióxido de titânio.

2.2 Objetivos Específicos

- i)* Sintetizar e caracterizar nanopartículas de TiO_2 dopadas com Zn (II) e W (VI);
- ii)* Investigar a influência da interação entre as diferentes fases presentes nos catalisadores sobre suas propriedades fotoativas;
- iii)* Realizar estudos fotocatalíticos usando corantes como compostos modelo;
- iv)* Realizar os estudos de fotodegradação da Atrazina.

3 Revisão de Literatura

3.1 Pesticidas - Breve Histórico

Desde a antiguidade, antes de Cristo já se tem notícias do uso de pesticidas. Há registros de que povos da Grécia, China e Suméria já utilizavam alguns artifícios para combater insetos em suas lavouras. Em escritos gregos e romanos que datam de mais de 3.000 anos atrás, o uso de produtos químicos como o arsênico ou enxofre, por exemplo, já eram citados como um meio de controlar tais pragas. Já os chineses utilizavam compostos orgânicos naturais como o que é obtido das flores do crisântemo (a piretrina), há mais de 2.000 anos. Nos primórdios do século XIX, eles já utilizavam uma mistura de arsênico e água como inseticida, além de deterem o conhecimento sobre uma vasta gama de venenos potentes para a maioria dos vertebrados e invertebrados⁵. Entre os primeiros pesticidas utilizados estavam produtos naturais, como inseticidas, nicotina extraído do tabaco e a raiz de derris^{1 9}.

Os fungicidas de cobre (por exemplo, a mistura Bordeaux, uma mistura de sulfato de cobre e hidróxido de cálcio, introduzida no século XIX) foram durante muito tempo utilizados para proteção contra fungos e ainda são comumente usados. Outros sais inorgânicos, tais como o arseniato de cálcio e de chumbo, o sal comum e o clorato de sódio têm sido usados como herbicidas¹⁰.

Uma revolução nesse ramo começou nos anos 1930. Em 1932, com o desenvolvimento do Lethane 384, o primeiro inseticida orgânico, inicia-se o segundo período da história dos inseticidas¹⁰. Essa época é marcada pela ascensão das indústrias de pesticidas sintéticos na Europa e no EUA. Na Alemanha, compostos orgânicos sintéticos foram produzidos, principalmente a base de fósforo. Compostos como o pirofosfato de tetraetilo, que originou os gases tabun e sarin, os quais foram os dois primeiros agentes químicos usados em guerra. O desenvolvimento desses inseticidas organofosforados trouxe uma maior relação entre suas especificidades e suas toxicidades para insetos *versus* humanos¹¹.

¹ *Derris* é um gênero de plantas da família das Fabaceae ou leguminosa típicas do sudoeste da Ásia. Suas raízes contêm rotenona, que é uma substância orgânica de origem natural com ação inseticida e piscicida, encontrada nos extratos de raízes e caules de plantas em muitos países da América do Sul, Sul da Ásia e na Austrália, como por exemplo, nas espécies dos gêneros *Derris*, *Lonchocarpus* e *Tephrosia*. No Brasil, espécies do gênero *Derris* são popularmente chamadas de timbó - que são cipós trepadores que atingem a copa das árvores.

Justamente nessa época, não apenas os compostos em si foram aprimorados, bem como os equipamentos de aplicação desses produtos sofreram mudanças inovadoras. A 2ª grande Guerra Mundial, no final da década de 30, foi um fator importante nessa linha do tempo. O desenvolvimento de agentes nervosos (uma classe de produtos químicos que inibem a produção de acetilcolinesterase, uma enzima que catalisa a degradação da acetilcolina, um neurotransmissor), mais letais, serviu para substituir o uso de agentes químicos. E, com isso, inúmeras pesquisas e diversas descobertas foram feitas nessa área. Posteriormente, cientistas e companhias químicas descobriram uma nova classe de ésteres organofosforados altamente letais – agentes nervosos ainda mais tóxicos do que os descobertos durante a Segunda Guerra Mundial¹².

A introdução dos organoclorados chegou mais ou menos ao mesmo tempo que a dos organofosforados. O hexaclorociclohexano e, pouco depois, o diclorodifeniltricloroetano (DDT) foram descobertos na década de 1940, enquanto os ciclodienos surgiram um pouco mais tarde¹³.

Nessa época, o DDT se destacou. Ele foi o pesticida com maior relevância para a história, devido ao impacto que provocou na agricultura, no meio ambiente, e na saúde do homem. Apesar de ter sido sintetizado pela primeira vez em 1874, a descoberta da atividade inseticida do DDT aconteceu somente durante a Segunda Guerra Mundial. Inicialmente, foi utilizado principalmente para matar piolhos que atacavam as tropas nas trincheiras, mas após a guerra passou a ser usado contra os insetos que assolavam as produções agrícolas e, em seguida, contra insetos que transmitiam doenças. Ele foi amplamente comercializado na década de 60, pois se mostrou eficiente contra uma grande variedade de insetos. No entanto, com o passar dos anos, os efeitos de seu uso prolongado surgiram, expondo os perigos que o uso indiscriminado e sem precauções dessa substância podem oferecer.

Os primeiros herbicidas foram cloreto de sódio e clorato de sódio, nenhum dos quais é seletivo. A introdução de herbicidas seletivos, se iniciou com o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), para controlar o crescimento das plantas. Os herbicidas do grupo fenoxiácidos, que inclui 2,4-D, são largamente específicos para certo tipo de plantas.

Após as grandes guerras muitas políticas foram efetivadas em todo o mundo para disseminar e endossar este mercado. A pesquisa agropecuária se direcionou na elaboração de sementes selecionadas para reagir a aplicações de adubos químicos e agrotóxicos em sistemas de monoculturas mecanizados.

No cenário mundial, a FAO (órgão das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura) e o Banco Mundial foram os maiores promotores dessa difusão tecnológica. No Brasil, diferentes governos executaram uma série de políticas com o papel de impor uma implementação chamada “modernização da agricultura”, processo que resultou em altos custos sociais, ambientais e de saúde pública.

No Brasil foram três os momentos cruciais, o primeiro foi em 1965 com a criação do Sistema Nacional de Crédito Rural, um tipo de crédito para o produtor rural, mas com a obrigação de compra de insumos químicos. Uma década depois foi criado o Programa Nacional de Defensivos Agrícolas, dentro do Plano Nacional de Desenvolvimento (PND), que proporcionou recursos financeiros para a criação de empresas nacionais e a instalação no país de subsidiárias de empresas transnacionais de insumos agrícolas. Com todos esses suportes subsidiários, juntamente com uma lei defasada houve uma facilitação do registro de inúmeros pesticidas no país e conseqüentemente seu uso. Isso contribuiu para propagação em massa do uso de agrotóxicos no país ¹⁴.

Desde então, o Brasil é um dos mercados que mais compra e usa esses produtos, e nos últimos 20 anos cresceu em proporções espantosas.

Nos últimos anos o Brasil se tornou também o principal destino de produtos banidos no exterior. Segundo dados da Anvisa, são usados nas lavouras brasileiras pelo menos dez produtos proscritos na União Europeia (UE), Estados Unidos, China e outros países.

Em 2019, o Ministério da Agricultura facilitou o registro de agrotóxicos que já vinha aumentando substancialmente desde 2015. De imediato, o atual governo já permitiu o registro de 169 produtos (até 14 de maio de 2019), número superior ao total nos últimos 4 anos ¹⁵. Dos novos agrotóxicos registrados, mais da metade possuem os mesmos princípios ativos já protocolados anteriormente. E segundo o Greenpeace, 25% dos mesmos já foram banidos na União Europeia.

3.2 Classes de Pesticidas

A quantidade de substâncias que se encaixam na classe de pesticidas, e em seus vários subgrupos químicos e biológicos, é muito ampla. Pode-se classificar os pesticidas em dois tipos basicamente: em relação ao organismo atacado (Tabela 2) ou de acordo com a estrutura química (Tabela 3).

Tabela 2 - Classificação dos pesticidas por organismos

Tipo de Pesticida	Organismo Alvo
Herbicidas	Plantas
Fungicidas	Fungos
Inseticidas	Insetos
Moluscicidas	Moluscos
Raticidas	Roedores
Acaricidas	Ácaros
Nematicidas	Nematoides, Vermes

Tabela 3 - Exemplos de classificação de pesticidas de acordo a estrutura química

Classificação	
Organoclorados	
Organofosfatos	<ul style="list-style-type: none"> • Fosfatos • Fosfonatos • Fosfinatos • Fosforotioatos • Fosforoditioatos • Fosforamidas fosforotioamidatos
Organofosfatos	
Carbamatos	<ul style="list-style-type: none"> • N-metilcarbamatos • Ditiocarbamatos • Benzimidazoles
Piretro; piretróides sintéticos	
Fenóis	
Morfolinas	
Organometálicos	
Azóis	
Compostos de bupiridílio	
Ureias = tioureia	
Anilinas (substituídas)	
Cloronitrilo	

Há ainda outra forma menos comum que seria pelo modo de ação no organismo (Ex: os inibidores como: Anticolinesterase (inibidor da colinesterase), inibidor da síntese de quitina, anticoagulantes) entre outros.

Nestes compostos, suas estruturas químicas diferentes definem seu uso. Eles possuem uma parte que se pode chamar de porção ativa de um pesticida. Essa substância é geralmente formulada pelo fabricante na forma de emulsões ou em partículas sólidas (pó, grânulos, pó solúvel ou pó molhável). Como, por exemplo, a Atrazina Nortox 500SC® que tem como ingrediente ativo a atrazina.

Como relatado anteriormente, a palavra pesticida na maioria das discussões é usada para uma gama de substâncias que controlam organismos (insetos, fungos, plantas, ervas daninhas, microrganismos, etc.) que destroem a vida vegetal e interferem na cadeia alimentar, e que atuam como vetores para organismos de doenças para o homem e os animais. Essa definição pode ser interpretada de forma insatisfatória e imprecisa, para abranger outros produtos químicos usados em plantas, como reguladores de crescimento.

Para atingir sua principal função pretendida, os pesticidas são introduzidos no ambiente para controlar organismos vivos ("pragas") que são prejudiciais, ou potencialmente prejudiciais. Geralmente monitorando os danos causados e eliminando as pragas que possam ser danosas para a existência ou a saúde dos seres vivos. Esta breve definição de pesticidas frequentemente exclui aquelas substâncias biologicamente ativas que são usadas para controlar ou eliminar organismos que infectam diretamente humanos (e animais domésticos) e causam problemas de saúde, por ex. antibióticos para controlar a infecção bacteriana¹⁶.

No entanto, algumas definições são complexas; por exemplo, em uma Lei Federal Americana, Federal Insecticide, Fungicide and Rodenticide Act¹⁷, é definido que:

“Qualquer substância ou mistura de substâncias destinadas a prevenir, destruir, repelir ou parasitar qualquer praga (inseto, roedor, nematódeo, fungo, ervas daninhas), ou ser danosa a outras formas de vida terrestre ou aquática exceto: vírus, bactérias ou outros microrganismos pode ser considerado uma praga”.

Na Europa, o termo pesticida não é utilizado, tais substâncias são descritas como produtos fitofarmacêuticos e biocidas. Tais compostos são definidos como produtos químicos ou biológicos destinados a: proteger plantas contra organismos prejudiciais; intervir sobre os processos de vida das plantas, a não ser como nutriente (por exemplo, reguladores de crescimento); eliminar plantas ou partes indesejadas de plantas; e impedir o crescimento indesejado de plantas. Os produtos biocidas abrangem uma vasta gama de produtos, incluindo: desinfetantes (bactérias e vírus), conservantes (mofo, fungos e insetos), inseticidas de rotina (por exemplo, moscas, mosquitos, formigas), raticidas (ratos, camundongos).

Para outros autores, um pesticida é qualquer substância ou mistura de substâncias, naturais ou sintéticas, formuladas para controlar ou repelir qualquer praga que compete por espaço entre seres humanos e alimentação, destrói propriedades (lavouras, fazendas) e dissemina doenças.

No Brasil, a legislação estabelece os agrotóxicos e afins como os: destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento¹⁸.

3.3 Herbicidas

Os herbicidas constituem um tipo de pesticida. Como a própria etimologia da palavra, é um produto químico utilizado na agricultura para o controle de ervas classificadas como daninhas¹⁹. Os herbicidas representam um marco revolucionário e provavelmente é a classe mais importante de produtos químicos agrícolas já desenvolvidos.

Os herbicidas podem ser utilizados no solo ou nas folhas, sendo normalmente absorvidos pelas raízes ou pelos tecidos das folhas, respectivamente. Estes compostos podem abranger todos os tipos de folhas da lavoura (herbicida não seletivo) ou podem ser específicos para um tipo de folha (seletivo). Os não seletivos podem destruir toda uma vegetação, enquanto que os seletivos podem controlar os danos sem afetar diretamente uma colheita. Alguns, por exemplo, agem na aniquilação em plantas verdes em geral (paraquat), enquanto outros só agem em famílias específicas de plantas, os compostos fenóxidos²⁰.

Essas substâncias químicas podem ser aplicadas em diferentes estágios de cultivo, como pré-, durante ou pós-colheita (emergencial), e esses diferentes tratamentos serão usados dependendo da necessidade de controle de ervas daninhas em uma cultura específica. A seletividade de um herbicida pode depender da absorção, translocação ou metabolismo diferencial das plantas, bem como das diferenças no local de ação. O conhecimento das propriedades físico-químicas, ou seja, a pressão de vapor (P_v), o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow} , expresso na forma logarítmica) e a solubilidade em água permitem prever o destino e o comportamento de tais substâncias químicas no meio ambiente²⁰.

Uma breve classificação química é dada na Tabela 4. Estes compostos, particularmente não são seletivos, e é pouco provável que apareçam em alimentos, já que

são menos prováveis de serem usados nas plantações, diferentemente dos inseticidas e fungicidas. Porém, os operadores podem se contaminar como qualquer outro pesticida quando expostos.

Tabela 4 - Principais grupos de Herbicidas

Grupo	Exemplos
Inorgânico	Clorato de Sódio
Bipiridílios	Paraquate
Fenóxidos	2,4-D 2,4,5-T
Anilinas Substituídas	Amidas Alaclor
Nitrilas	Ioxynil (Totril)
Triazinas	Atrazina Simazina
Organofosforados	Glifosato

Adaptado de Kosiken, (2008) ²⁰

Quimicamente, os herbicidas triazínicos são compostos de triazinas assimétricas (triazinonas, triazidinonas) e simétricas ou 1,3,5-triazinas (s-triazinas): **clorotriazinas**, metoxitriazinas, metiltiotriazinas. Uma estrutura geral das clorotriazinas mais importantes e seus produtos de formação são mostrados na Figura 1 e Tabela 5.

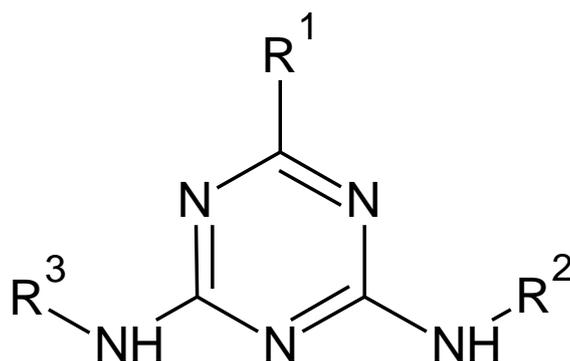


Figura 5: Estrutura geral das triazinas.

Tabela 5 - Estruturas de algumas clorotriazinas mais utilizadas e seus produtos de degradação.

Tipos de Triazinas	Substituintes		
	R1	R2	R3
Clorotriazinas			
Atrazina	Cl	CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃) ₂
Simazina	Cl	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
Propazina	Cl	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂
Cianazina	Cl	CH ₂ CH ₃	C(CH ₃) ₂ CN
Terbutilazina	Cl	CH ₂ CH ₃	C(CH ₃) ₃
Produtos de Degradação			
Desetilatraxina	Cl	H	CH ₂ (CH ₃) ₂
Desisopropilatrazina	Cl	CH ₂ CH ₃	H
Hidroxitrazina	Cl	CH ₂ CH ₃	CH ₂ (CH ₃) ₂

As propriedades físico-químicas dos compostos relevantes para o seu comportamento no ambiente são a sua polaridade (expressa em coeficiente de partição octanol-água K_{ow}), solubilidade em água, além de suas propriedades ácido-básicas (expressas como constante de dissociação K_a) e volatilidade (geralmente expressa como pressão de vapor). Estes estão listados na Tabela 6 para as clorotriazinas mais importantes e utilizadas na agricultura.

Sabe-se que a influência dos herbicidas triazínicos no começo e metade do século 20, foi tão impactante para a agricultura mundial que as triazinas são consideradas a classe mais importante de produtos químicos agrícolas já desenvolvidos. Neste contexto, será dado um destaque para os herbicidas triazínicos, especialmente a atrazina (ATZ) um dos herbicidas mais vendidos e utilizados no Brasil em diversas culturas, como milho, cana-de-açúcar, soja, etc.

Tabela 6 - Propriedades físico-químicas das cloroatrazinas e seus produtos de degradação.

Compostos	MM (g/mol)	Solubilidade em H ₂ O (mg/L)	Coefficiente de partição Log K _{ow}	pK _a	Pressão de Vapor 25°C
Atrazina	215,7	33 (20°C)	2,2-2,7	1,7	4,0x10 ⁻⁵
Simazina	201,7	5 (20-22°C)	2,2-2,3	1,6	8,1x10 ⁻⁷
Cianazina	240,7	171 (25°C)	1,8-2,0	1,8	2,1x10 ⁻⁷
Terbutilazina	229,8	8,5 (20°C)	2,6-3,0	2,0	1,5x10 ⁻⁴
Desetilatraxina	187,7	3200	1,5	1,6	1,2x10 ⁻²
Desisopropilatraxina	173,6	670	1,1-1,2	1,5	SPE*
Hidroxiatraxina	197,3	5,9	1,4	5,2	1,1x10 ⁻³

SPE*: Sem ponto de ebulição à pressão normal.

Fonte: (Michael F. Waxman,1998).¹⁶

A classe dos triazínicos, em especial a ATZ, é a mais pesquisada da história, com inúmeros estudos científicos sobre sua segurança para os seres humanos e o meio ambiente. Seus efeitos foram largamente estudados por órgãos e autoridades regulatórios em todo mundo, na garantia de obter um uso seguro e correto deste herbicida.

Elas são de fácil aplicação, são amplamente empregadas na conservação das lavouras e ajudam a estudar os biótipos de plantas que desenvolveram resistência a outras classes de herbicidas. Os herbicidas triazínicos são essenciais para a agricultura sustentável de alto rendimento, uma vez que reduziram mão de obra, diminuindo os custos de produção²⁰.

Uma empresa situada na Suíça chamada, J.R. Geigy, Ltd. foi responsável por descobrir a primeira triazina na história. Essa descoberta alavancou notáveis avanços nas práticas agrícolas, pesquisas e gestão ambiental. No momento atual, um ou mais dos herbicidas triazínicos estão registrados em mais de 100 países em todo o mundo para fornecer controle de ervas daninhas em diversas culturas agrícolas²⁰. Tabela 7 mostra alguns herbicidas triazínicos e suas aplicações.

Tabela 7 - Principais grupos de herbicidas triazínicos.

Herbicidas triazínicos	Aplicações
Atrazina	Cana-de-açúcar, milho e abacaxi
Ametrina	Milho, sorgo e Cana-de-açúcar
Metamitrona	Beterraba
Metribuzina	Cana-de-açúcar, batata e soja
Simazina	Milho, uva, maçã (frutas cítricas)

Fonte: (Michael F.Waxman,1998).¹⁶

Vemos que a população mundial continua crescendo, porém, já observamos relativa redução de novas áreas disponíveis à atividade agrícola. Existe uma exigência do aumento contínuo no rendimento não apenas para alimentar uma população mundial crescente, mas também para uma maior produção de combustíveis limpos²¹.

A produção de etanol no Brasil é predominantemente baseada na cana de açúcar e obteve melhor resultado de todos os tempos na safra 2018/2019²². O Brasil produziu um recorde de 33,1 bilhões de litros de etanol na safra 2018/2019, encerrada em março, com as usinas alocando maior parcela de cana para o biocombustível. Em contrapartida, isso fez a produção de açúcar cair ao menor nível em 10 anos²³. Adicionalmente, o Brasil possui uma grande extensão territorial e é produtor de muitas culturas, café, açúcar e soja e é o terceiro maior produtor mundial de milho. O país produz anualmente cerca de 94,5 milhões de toneladas de milho que são consumidos majoritariamente no mercado interno²⁴.

Neste contexto, é importante lembrar que a principal classe de pesticida utilizada neste tipo de cultura são os triazínicos, sendo a atrazina (ATZ) a mais usada em todos os casos. Por seu uso em excesso e muitas vezes indiscriminado, se torna um objeto de estudo para os órgãos reguladores de vários países. As triazinas dispõem de algumas vantagens em relação as outras classes de herbicidas, um dos motivos é a sua flexibilidade e fácil aplicação e sua eficácia ao se associar com outros herbicidas (glifosato) para o controle de ervas daninhas em larga escala.

No EUA, mais da metade da produção de milho é tratada com ATZ, o que demonstra sua relevância quando comparado com outros herbicidas. Como dito anteriormente, no Brasil a ATZ está entre os dez ingredientes ativos de agrotóxicos mais vendidos²⁵.

Muitos dos ingredientes ativos já discutidos anteriormente foram formulados para serem alternativas frente à ATZ, mas quando a atrazina é combinada a outros herbicidas, os resultados são mais satisfatórios para o agricultor e acaba fornecendo um controle mais eficaz, do que quando utilizada isoladamente. Existem combinações diversas e proporções diferentes para cada tipo de associação. A simazina é outro triazínico que tem grande relevância para o controle de pragas principalmente em frutas, podendo ser aplicada isolada ou combinada.

As triazinas fornecem excelente controle de ervas daninhas residuais pré-emergência e também podem ser aplicadas para controle da vegetação existente em plantio direto ou programas de lavoura de conservação. Algumas das triazinas, como a atrazina e a metribuzina, podem ser usadas no pós-emergência precoce para o controle de ervas daninhas e gramíneas de folhas largas. Essas propriedades biológicas únicas das triazinas permitem que os agricultores usem sistemas de plantio direto e de conservação que reduz grandemente a erosão do solo e minimiza os danos causados pela erosão e pela poluição em nossos lagos, rios, reservatórios e abastecimento de água.

Uma ampla gama de triazinas foram sintetizadas ao longo do tempo para controlar ervas daninhas. Elas são eficazes, em baixas doses, em eliminar plantas daninhas de folhas largas em milho e outras culturas e podem ser usadas em altas doses como esterilizantes de solo.

Em geral os triazínicos possuem baixa toxicidade para mamíferos, porém, algumas espécies mostram certa vulnerabilidade quando expostas em dosagem alta. A dose fatal de atrazina para coelhos é de 750 mg/kg, enquanto a LD₅₀ para ratos se encontra entre 1900-3000 mg / kg ²⁶. Existem relatos que as triazinas produzem tumores mamários em ratos de laboratório chamados de “Sprague-Dawley”²⁰, o que pode estar relacionado à observação de que a atrazina interrompe o controle hipotalâmico da produção de prolactina e LH²⁶.

O herbicida atrazina, é de grande relevância no cenário atual pela quantidade usada nos últimos anos na agricultura brasileira. Quando uma substância é utilizada em grande escala desta forma, a mesma pode estar em muitos lugares no meio ambiente, ou seja, de forma indireta ou direta pode-se estar exposto à sua presença. Os tipos de

exposição são comuns como: inalação, ingestão ou por contato com a pele. Uma vez exposto à atrazina, muitos fatores determinam o grau de prejuízo para o indivíduo. Estes fatores incluem a dose (quanto), a duração (quanto tempo) e como a pessoa entra em contato com ela. Deve-se também considerar os outros produtos químicos combinados aos quais está exposto, bem como, idade, sexo, dieta, características familiares, estilo de vida e estado de saúde.

Por conseguinte, deve ser o nosso objetivo de contribuir para o desenvolvimento de técnicas mais eficazes na remoção desses poluentes, modificando o meio ambiente em um habitat ecologicamente limpo e seguro, sustentável e promovendo tecnologias químicas eficientes. Estes são alguns desafios para os cientistas atualmente, dentre os quais pode-se citar a remediação de ambientes poluídos com o uso da fotocatalise heterogênea.

4 Fotocatálise Heterogênea

Várias estratégias vêm sendo desenvolvidas nas últimas décadas como alternativas para os problemas de contaminação ambiental. Metodologias novas e simples, como processos avançados de oxidação (POA), filtração por membrana, precipitação química, e têm sido sugeridos visando superar as desvantagens dos métodos convencionais.

Entre estes, os POAs ganharam atenção devido à sua capacidade de degradar parcialmente ou eliminar totalmente uma ampla gama de contaminantes através de reações de oxidação e redução na água e no ar²⁷⁻³⁰.

Os POAs podem ser aplicáveis na degradação de poluentes específicos, redução do conteúdo orgânico, tratamento de lodo e redução de cor e odor, bem como, redução de metais pesados. Portanto, os POAs vem sendo amplamente utilizados para vários fins, principalmente no tratamento de água. Fundamentalmente, a atuação dos POAs é baseada em uma união de fatores: geração e atuação de radicais hidroxila (OH•).

Os radicais hidroxila possuem alta capacidade de oxidação em uma extensa multiplicidade de compostos devido ao seu elevado potencial de redução ($E^0 = 2,7 \text{ V vs. EPH}$) quando comparado as demais espécies oxidantes, como pode ser visualizado na Tabela 8, podendo levar a mineralização de uma ampla faixa de espécies, dependendo das condições operacionais.

Segundo Jardim²⁹, sistemas homogêneos, são aqueles em que catalisador e poluentes encontram-se na mesma fase, sendo que a degradação dos poluentes pode ser realizada de duas formas. A primeira forma é através de radiação eletromagnética na região ultravioleta (UV), que é capaz de degradar o poluente. Na segunda forma, incluem-se os processos que envolvem geração de radicais hidroxila.

Tabela 8 - Valores do potencial padrão de redução (E°) de algumas espécies oxidantes em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.

Espécie	E° (V vs. EPH)
Radical Hidroxila, HO\bullet	+2,80
Ozônio, O $_3$	+2,07
Peróxido de Hidrogênio, H $_2$ O $_2$	+1,77
Hipoclorito, ClO $^-$	+1,43
Radical Peridroxil, HO $_2 \bullet$	+1,42
Cloro, Cl $_2$	+1,36
Oxigênio, O $_2$	+1,23
Permanganato	+1,68
Iodo	+0,54

Fonte: (Jardim,2004)²⁹.

Processos heterogêneos se baseiam similarmente aos homogêneos, no entanto, se diferem devido à presença dos fotocatalisadores, substâncias que aceleram as reações de redução e oxidação sem sofrerem alterações químicas presentes em fase diferente àquela do poluente. Ambos fazem uso da interação de radiação luminosa com substâncias capazes de gerar as espécies radicalares. No caso da fotocatalise heterogênea, estas substâncias catalíticas podem ser óxidos de metais semicondutores, dos quais podemos citar o ZnO e o TiO $_2$. Estas espécies possuem propriedades fotocatalíticas bem definidas e explicitadas na literatura ³¹⁻³⁸.

Dentre os vários POAs que surgiram e foram estudados no passado, a fotocatalise heterogênea recebeu enorme atenção devido ao seu potencial e sua aplicação no tratamento de águas residuais e produção de hidrogênio combustível com a ajuda da luz solar, a qual é uma fonte de energia verde e abundante ³⁹.

A luz solar é a nossa mais importante fonte de energia sustentável na Terra. Existem muitos conceitos referentes ao seu armazenamento, coleta e utilização de forma direta ou através de processos secundários. Esta fonte de energia inesgotável está sendo massivamente estudada, para no futuro reduzir ou eliminar a dependência das fontes de energia fósseis. A conversão de luz solar em energia elétrica atingiu um nível tão eficiente

que já está inserida em nosso dia a dia, no entanto, o uso da luz visível para conduzir reações químicas é muito menos desenvolvido.

Reações induzidas por uma fonte luz é uma área clássica da química denominada fotoquímica. Apesar de ser uma área amplamente pesquisada, a grande parte de seus trabalhos se concentra na excitação direta das moléculas e como a maioria dos compostos orgânicos não absorve na região do visível do espectro, a excitação da mesma requer uma maior quantidade de energia conseqüentemente, utilizando comprimentos de onda (λ) menores, na região compreendida entre 250 e 300 nm. A luz proveniente do sol é inadequada para induzir essas reações, uma vez que os raios solares são bloqueados pela camada de ozônio. A maior intensidade de luz no espectro solar é encontrada nas regiões azul, verde e vermelha em torno de $\lambda = 400$ a 650 nm. Para poder utilizar essa fonte luminosa natural na conversão de moléculas que não absorvem acima de 300 nm, são necessários sensibilizadores ou fotocatalisadores.

Em princípio, o conceito de fotocatalise é bem conhecido: A luz visível excita o cromóforo sensibilizador que transfere energia ou um elétron para o substrato a ser convertido. O exemplo mais proeminente é a geração de oxigênio reativo singleto a partir do oxigênio tripleto por sensibilizadores como o corante azul de metileno ou porfirinas⁴⁰. Embora o conteúdo energético da luz visível seja significativamente menor em comparação à irradiação por UV, ainda pode ser suficiente para superar barreiras de ativação, quebrar ligações mais fracas e gerar intermediários reativos para síntese.

Um processo de catálise sob irradiação de qualquer fonte de luz, é denominado fotocatalise. A interação das moléculas com essas fontes de irradiação gera processos químicos e físicos de grande relevância no desenvolvimento de inúmeras tecnologias químicas que nos cercam.

Existem vários tipos de catalisadores semicondutores que são fotossensíveis, o que permite a sua ativação por fótons de luz. A fotoativação em uma molécula pode iniciar ou influenciar a taxa de reação química por energia ou transferência de portador de carga. Tais substâncias são conhecidas como fotocatalisadores, sendo a essência da fotocatalise heterogênea. A fotocatalise heterogênea ganhou popularidade como uma alternativa viável às tecnologias já existentes como, por exemplo, descontaminação biológica, química e física, devido às suas notáveis características, principalmente no cenário ambiental, que incluem não seletividade, baixa toxicidade, remoção quase total de poluentes e subprodutos⁴¹.

O mundo tem vivenciado um avanço tecnológico na produção e uso de produtos

químicos sintéticos. Infelizmente, é de conhecimento notório que uma grande parte dessas substâncias possui uma toxicidade elevada para os seres vivos^{42,43}.

Neste cenário, os órgãos reguladores ambientais de cada país elaboram periodicamente legislações para orientar o uso de produtos químicos sintéticos e a liberação de resíduos. Apesar de medidas rigorosas, a poluição se espalhou devido à natureza variada dos resíduos, negligência contributiva para controlar o uso de resíduos de produtos químicos ou baixa eficiência das tecnologias de tratamento. Vários poluentes ambientais tornaram-se proeminentes. Um exemplo de poluente bem conhecido é o grupo dos corantes, devido ao seu uso generalizado. Cerca de 1 a 20% da produção mundial de corantes é perdida durante o processo de tingimento⁴⁰. A natureza química e a estabilidade desses corantes sintéticos representam sérias ameaças ao meio ambiente⁴⁰. Da mesma forma, que os pesticidas, e seus tipos distintos herbicidas, fungicidas, acaricidas e outros. Cerca de 85% desses resíduos orgânicos podem ser encontrados em águas superficiais⁴⁰. Bem cientes das implicações de substâncias perigosas, os cientistas estão desenvolvendo continuamente métodos que podem servir para remover esses importantes poluentes do meio ambiente. Existem, portanto, vários métodos convencionais que incluem adsorção e oxidação térmica. Em retrospecto, muitos desses métodos tradicionais de tratamento foram identificados com várias desvantagens, como não destrutividade, baixa taxa de remoção em concentrações mais altas, alto custo ou ineficácia em baixo nível de poluentes⁴⁰.

Desde a realização da fotólise da água sob radiação UV, por Fujishima e Honda em 1972⁸, utilizando dióxido de titânio (TiO_2), através de um fotoanodo combinado com um contra eletrodo de platina em uma solução aquosa, que as possibilidades de conversão de energia solar por semicondutores e sensibilizadores ganhou evidência. E no decorrer deste tempo até os dias atuais esse tipo de reação está sendo amplamente difundida e aplicada em favor do meio ambiente por meio da oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos através de materiais a base de TiO_2 ⁴⁴.

4.1 Gênese do uso de semicondutores na Fotocatálise

Segundo Fujishima⁴⁵ o primeiro trabalho sobre a fotocatalise descrito na literatura foi o de Renz, na Universidade de Lugano (Suíça), onde se relatou a redução parcial da titânia quando irradiada com luz solar na presença de um composto orgânico.

A fotocatalise tem sua gênese a partir da década de 60 quando Hauffe e

colaboradores⁴⁶ estudaram a influência de gases oxidantes e redutores na condutividade elétrica em superfícies de óxido de zinco. Na década de 70 estudos direcionavam a transformação de energia baseado em células fotoeletroquímicas. No mesmo decênio foi desenvolvida uma pesquisa por Honda e Fujishima que se caracterizava pela fotólise da água em uma suspensão de TiO_2 irradiada em uma célula eletroquímica⁸. Este efeito, mais tarde, foi denominado efeito Honda-Fujishima por Wen⁴⁷. Desde então, as pesquisas sobre o tema principalmente sobre a fotocatalise do TiO_2 se intensificaram com o objetivo de se obter um melhor entendimento deste processo.

Na virada da década de 1970, os materiais sólidos (semicondutores) se tornaram objeto de estudos, começando uma intensa pesquisa para uma possível aplicação destes materiais em tecnologias modernas. Os semicondutores eram adequados para várias aplicações entre elas, energia alternativa, síntese orgânica e tratamento ambiental. Com o surgimento destes compostos a fotocatalise heterogênea evoluiu de uma forma única e desde então, o conceito fundamental e a aplicação foram extensivamente e rigorosamente explorados.

Desde a década de 1970, a partir dos relatos de Fujishima e Honda⁸ o interesse pela fotocatalise visando aplicações ambientais tem aumentado. Este crescimento foi relatado em 2008 pelo próprio Fujishima⁴⁵ em um artigo de revisão onde o mesmo destacou o aumento das publicações abrangendo estudos fotocatalíticos envolvendo em específico o TiO_2 , estando este presente em 80% do total das publicações sobre fotocatalise. Encontram-se inúmeras pesquisas baseadas nas propriedades eletroquímicas e óticas do TiO_2 , tais como: fotoquímica heterogênea, fotoquímica a base de TiO_2 , fotólise da água, produção de hidrogênio, fotoeletroquímica, conversão de energia solar, tratamentos de poluentes gasosos e atmosféricos⁴⁸.

Frank e Bard⁴⁹ relataram pela primeira vez a aplicação de TiO_2 na oxidação fotocatalítica de CN^- e SO_3^{2-} em meio aquoso sob efeito de luz solar. O emprego da fotocatalise para uma possível remoção de poluentes foi proposta, pela primeira vez por Pruden e Ollis⁵⁰. Estes autores promoveram a total conversão do tricloroetileno e do clorofórmio à íons inorgânicos, utilizando uma suspensão de TiO_2 . Por abranger inúmeras áreas, a fotocatalise heterogênea do TiO_2 tem atraído pesquisas massivas devido à sua potencialidade de aplicação.

Como foi dito anteriormente, a fotocatalise é convencionalmente definida em termos da aceleração da taxa de uma reação química com emprego de luz, esse conceito é abrangente tanto para fotossensibilização quanto para os fotocatalisadores^{51,52}. A

fotossensibilização é a alteração induzida pela luz de uma entidade molecular como resultado da fotoabsorção por outra molécula (o fotosensibilizador). Geralmente, um fotocatalisador é um material que pode induzir reação após a absorção eficiente da luz. O número de fotocatalisadores disponíveis é alto e esses fotocatalisadores podem ser classificados em semicondutores, compósitos, óxidos complexos, compostos orgânicos ou complexos organometálicos, como a porfirina⁵³⁻⁵⁵.

Comparativamente, os semicondutores sólidos a base de metais (inorgânicos) têm sido reconhecidos como os fotocatalisadores de maior sucesso para várias formas de aplicação. Esses compostos podem existir na forma de óxidos, sulfetos, compósitos e óxidos complexos. Alguns exemplos notáveis desses sólidos semicondutores usados em fotocatalise heterogênea incluem TiO_2 , ZnO , CdS , WO_3 , SnO_2 , ZnS , CdTe , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, AgNbO_3 e SrTiO_3 ^{8,33,49,56-58}. Esses compostos demonstraram propriedades fotoquímicas interessantes. Por exemplo, o CdS pode absorver a maior parte da luz visível devido ao seu band gap ser menor (2,42 eV), o que o torna um potencial fotocatalisador para células solares e fotocatalise. No entanto, este material não é muito estável em condições fotocatalíticas. Da mesma forma, o ZnO exibe várias características importantes, como propriedades piezoelétricas e absorção espectral estendida. Às vezes, esse fotocatalisador supera o TiO_2 em termos de eficiência fotocatalítica, mas um problema associado a ele é a propensão à fotodissolução⁵⁹.

Sem dúvida nenhuma, compostos a base de dióxido de titânio são os fotocatalisadores mais utilizados, são economicamente mais atrativos e possuem excelentes propriedades como baixa toxicidade, relação custo-benefício, disponibilidade imediata, são quimicamente estáveis, reutilizável, além de possuírem excelentes características eletrônicas e ópticas. Conseqüentemente, existem vários propósitos para os quais este semicondutor inorgânico pode ser usado. No contexto ambiental, o TiO_2 é usado em vidros autolimpantes e na mineralização de poluentes aquosos ou transportados pelo ar. A desinfecção da água e do ar dos microrganismos também pode ser alcançada por fotocatalise com TiO_2 . Um bom exemplo do uso de titânia em aplicações de energia são as células fotovoltaicas sensibilizadas por corantes, as chamadas células de Grätzel⁶⁰. Esta célula ganhou importância devido à sua aplicabilidade superior, que inclui resistência à fotocorrosão do TiO_2 ⁴⁰. A fotocatalise heterogênea mediada por semicondutores apareceu de várias formas e, portanto, atraiu um grande número de trabalhos que tratam de estudos fundamentais, integração e aplicação⁶¹. De fato, um grande número de patentes e aplicações em tecnologia fotocatalítica apareceu provando

seu poder extraordinário como instrumento para tratamento ambiental⁶².

4.2 Princípios e Propriedades Eletrônicas de Semicondutores

Em princípio, é necessário saber que a fotocatalise heterogênea conduzida por semicondutores possui uma ampla aplicabilidade e pode ser usada em diversas reações químicas. É possível encontrar esses semicondutores em diferentes formas físicas, podendo ser produzido na forma de filmes finos, nanotubos suportados ou não, ou (nano)particulado apresentando-se com uma infinidade de formatos a depender do método de síntese⁶³⁻⁶⁸.

A relação entre luz e semicondutor já está bem elucidada e consolidada^{7,41,45,69,70}. Na sequência será fornecida uma visão elucidativa das características típicas das reações fotocatalíticas envolvidas no sistema, com o intuito de ajudar a explicar o mecanismo da fotocatalise.

Fenômenos fotofísicos e fotoquímicos são os que regem e que direcionam os processos da fotocatalise heterogênea. E sabe-se que quando um fotocatalisador absorve radiação luminosa, imediatamente transcorre um conjunto de processos nesses materiais fotoativos.

Os materiais podem ser classificados em três categorias, de acordo com suas características eletrônicas: condutores, isolantes e semicondutores. A grosso modo, um condutor é um material que possui elétrons livres para se deslocar dentro do material, enquanto que, em um isolante não há movimentação de elétrons. Os semicondutores são caracterizados por comportamento eletrônico intermediário. O comportamento eletrônico dos semicondutores tem sido habitualmente explicado pela teoria de bandas^{71,72}.

Esta teoria propõe a existência de duas bandas que caracterizam os estados eletrônicos para um sólido cristalino, a banda de valência BV (formada pelos orbitais moleculares ocupados de mais alta energia, HOMO; composta por orbitais ligantes), e a banda de condução BC (formada pelos orbitais moleculares desocupados de mais baixa energia, LUMO; orbitais anti-ligantes). Tais bandas são separadas por uma zona de energia proibida, chamada de band gap. Os semicondutores têm um intervalo de banda relativamente intermediário e podem ser distinguidos de um composto isolante pelo valor do seu band gap⁷³⁻⁷⁵. As propriedades elétricas e óticas dos materiais estão todas baseadas na transposição eletrônica da barreira de potencial do band gap do material por meio de excitação térmica, elétrica ou luminosa.

O aprofundamento pode ser um pouco maior, uma vez que a teoria de bandas para um sólido é derivada com base em aproximações da mecânica quântica, e por isso é importante compreender um pouco mais a respeito das transições dos níveis de energia dos elétrons em um sólido considerado perfeito.

Os átomos de uma estrutura cristalina estão dispostos uniformemente e possuem níveis de energia. Quando ocorre uma agregação de átomos em uma estrutura cristalina, seus orbitais eletrônicos se sobrepõem, resultando em uma mudança de seus níveis de energia, devido ao princípio de exclusão de Pauli ⁷². Como resultado, da aproximação dos níveis formam-se bandas de energia, que podem estar sobrepostas ou distanciadas entre si, ocasionando a formação das estruturas eletrônicas de metais, semicondutores ou isolantes já conhecidas, como ilustrado na Figura 2.

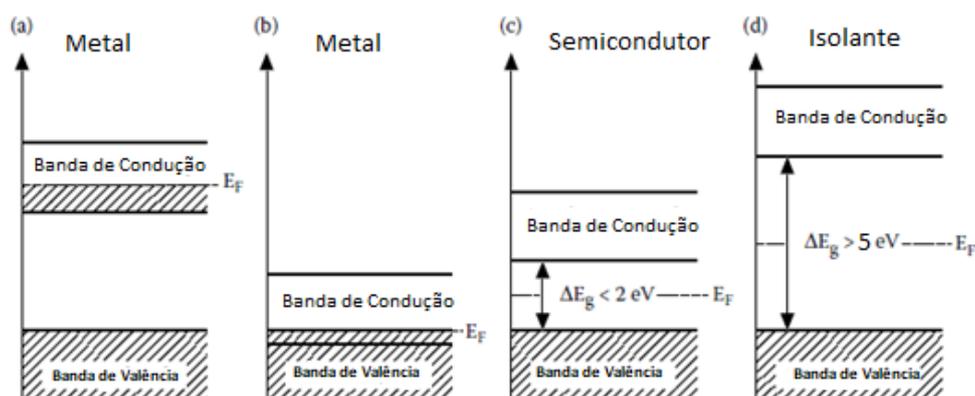


Figura 2: Modelo de bandas para metais (a,b), semicondutores (c), e isolantes (d), Adaptado de Nowotny⁷⁶.

Como observado, nos materiais isolantes e semicondutores, as bandas de valência e condução são separadas por uma região de energia proibida. Dentro do intervalo que separa as bandas de condução e valência encontra-se um nível de energia conhecido como Energia de Fermi ou Nível de Fermi, no qual a probabilidade de ocupação de elétrons $f(E)$ é de 0,5. Isto só é possível se a densidade de estados nas duas bandas for simétrica (número de estados ocupados na BV = número de estados desocupados na BC) então a energia de Fermi se situará no meio do intervalo de energia proibida. ⁵³.

A Figura 3, representa um modelo de banda, mostrando as variações periódicas da energia potencial dos elétrons no cristal de semicondutores ⁷⁷.

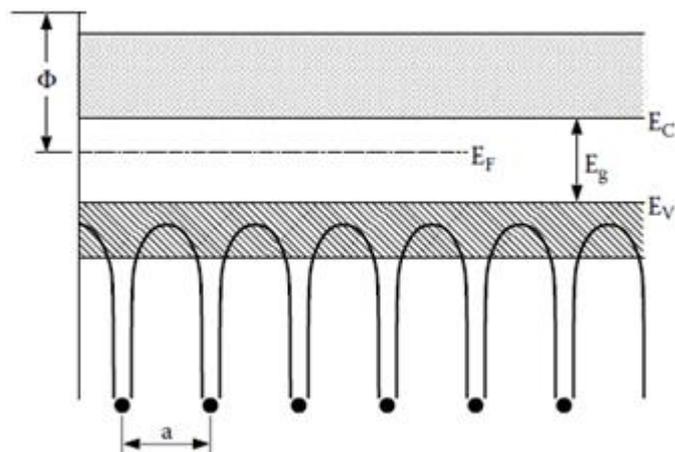


Figura 3: Representação esquemática de energia de bandas e potenciais periódicos em um cristal. E_g = band gap. Adaptado de (Nowotny,2012) ⁷⁶.

Os semicondutores possuem duas propriedades que aumentam consideravelmente sua utilidade. A primeira propriedade é que, diferentemente dos isolantes e condutores, cuja condutividade é basicamente fixa, os semicondutores podem ter sua condutividade alterada. Uma segunda propriedade relevante em um semicondutor, é que a corrente elétrica pode ser transportada por elétrons (portadores negativos) ou por vacâncias ou buracos (portadores positivos), ou por ambos ⁷⁸.

A condução elétrica em semicondutores ocorre em bandas semipreenchidas. A distribuição e a concentração de buracos e de elétrons livres na banda de valência e na banda de condução, respectivamente determinam o transporte de carga envolvido no processo.

Sob condições de equilíbrio térmico, a distribuição de elétrons em diferentes níveis de energia é dada pela função Fermi $f(E)$ ⁷³.

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E - E_f}{kT}} \quad (1)$$

onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Esta função determina a probabilidade de um nível com energia E estar ocupado com um elétron. Como já falado anteriormente, a energia de Fermi E_f é a energia para a qual $f(E)$ é $1/2$, de modo que um nível permitido nessa energia tenha a mesma chance de ser encontrado ocupado ou vazio.

A derivação da Eq. 1 não depende do tipo de estrutura da banda no sólido. A

ocupação dos níveis de energia em um sólido pode ser determinada para qualquer material, sobrepondo a função Fermi sobre a estrutura de banda, ao mesmo tempo em que se requer neutralidade elétrica total.

Quando o nível de energia for em $E < E_f$ e se aproximar no valor de 1, o seu nível de E estará indubitavelmente ocupado. No momento que os valores se aproximam e quando o valor de kT é menor que E_f , há probabilidade de encontrar níveis vazios. No caso de semicondutores, E_f pode ser considerado o correspondente ao potencial químico dos elétrons ou, mais precisamente, ao potencial eletroquímico dos elétrons. O nível de Fermi é a quantidade chave na caracterização da reatividade de semicondutores sólidos.

Nos semicondutores, quando $(E - E_f) \gg kT$, o número de elétrons e buracos nas suas respectivas bandas podem ser apresentadas através de expressões de derivadas simples das estatísticas de Maxwell – Boltzmann ⁷³.

Para o semicondutor com uma banda de condução totalmente desocupada e uma banda de valência totalmente preenchida, sem níveis de energia no band gap, o nível de Fermi está situado exatamente no meio das duas bandas, uma vez que o número de elétrons na banda de condução é igual ao número de buracos na banda de valência. Esse caso ideal é chamado de semicondutor intrínseco (Figura 4a).

A energia Fermi corresponde à energia de Gibbs ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, anteriormente conhecida como energia livre de Gibbs) dos elétrons e, embora não derivemos essa igualdade, declaramos duas propriedades importantes dessa função termodinâmica: (1) É constante em todas as fases do equilíbrio termodinâmico, (2) Na energia de Fermi a diferença de energia entre as fases é medida como uma diferença de potencial f por um voltímetro. O semicondutor "perfeito" é um isolante na temperatura absoluta porque os elétrons não podem se mover para um nível de energia mais alto. Por outro lado, a condutividade elétrica aumenta com o aumento da temperatura, uma vez que, é proporcional à kT , sendo k é a constante de Boltzmann e T a temperatura em K ^{79,80}.

A presença de defeitos eletrônicos gera consequências na formação nas bandas de energia e nos seus respectivos níveis. O modelo de banda de semicondutores, envolvendo doadores e aceitadores de elétrons, é mostrado na Figura 4. Como visto, o nível de Fermi é determinado pelo nível de energia de espécies doadoras e aceitadoras e sua concentração.

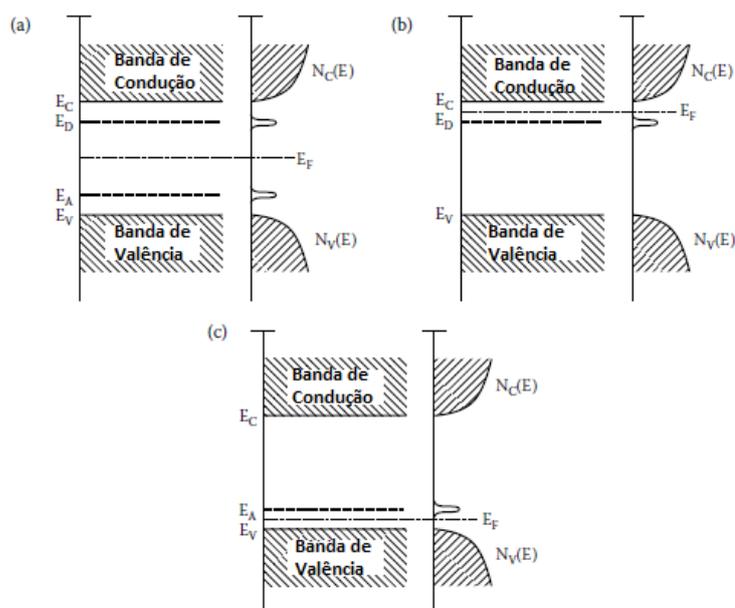


Figura 4: Representação esquemática de energia de bandas e suas densidades relativas para as bandas de condução e valência, e seus níveis doadores e receptores, a) semicondutor intrínseco, b) semicondutor tipo-n, C) semicondutor tipo-p.⁷⁶

Segundo Hagen⁷⁹, os semicondutores podem ser distinguidos em três tipos: intrínseco (i) ou extrínseco (neste caso, podendo ser tipo-n ou tipo-p). Um semicondutor intrínseco é um cristal perfeito que não contém impureza, enquanto os semicondutores n e p contêm impurezas em sua rede cristalina⁷⁹. As impurezas neste contexto são chamadas de dopantes.

Os semicondutores intrínsecos não possuem nenhum tipo de impureza, porém podem ter defeitos eletrônicos que, no entanto, não afetam a composição geral do semicondutor. Defeitos desse tipo também são conhecidos como defeitos intrínsecos. No semicondutor intrínseco, a condução normalmente ocorre por um aumento de temperatura que excitam os elétrons da banda de valência para a banda de condução⁷¹.

Defeitos eletrônicos nos semicondutores, como impurezas, átomos substitucionais ou intersticiais, podem ocorrer acidentalmente ou podem ser adicionados de forma premeditada, como na dopagem. Nos semicondutores extrínsecos as impurezas podem ser espécies doadoras ou receptoras de elétrons. A introdução de um nível doador de elétrons na banda proibida de um semicondutor facilita a adição de um elétron à banda de condução (BC) sem a formação correspondente de buraco (h^+) na banda de valência (BV). Quando se dopa um sólido neste caso, as impurezas fornecem elétrons adicionais ao semicondutor. Conseqüentemente, há um desnivelamento na relação entre os portadores

de carga (elétrons > buracos), resultando em um semicondutor tipo-n⁷². Esses elétrons podem se mover para níveis mais altos de energia, à exemplo, mediante a aplicação de um campo elétrico, conduzindo eletricidade.

Alternativamente, pode-se dopar um sólido com impurezas "acceptoras" de elétrons que podem gerar "buracos" próximos à banda de valência. Agora, se os buracos estão disponíveis próximos ao topo da banda de valência, isso significa que o semicondutor pode conduzir eletricidade, e que os elétrons de valência podem passar para níveis mais altos de energia (para os níveis desocupados criados) quando submetidos a um campo elétrico. Como agora existem mais estados desocupados na banda de valência do que elétrons na banda de condução, o nível de Fermi estará próximo a banda de valência. Diante disso, os buracos serão os portadores de carga dominantes, enquanto portadores minoritários são os elétrons, sendo o material chamado de semicondutor tipo-p.

Possivelmente a posição resultante do nível de Fermi está em algum lugar entre os níveis de doador/aceitador e as bandas de condução/valência, respectivamente ⁷¹. A ionização de doadores e aceitadores resulta em deslocar o nível de Fermi para cima e para baixo, respectivamente Figura 5.

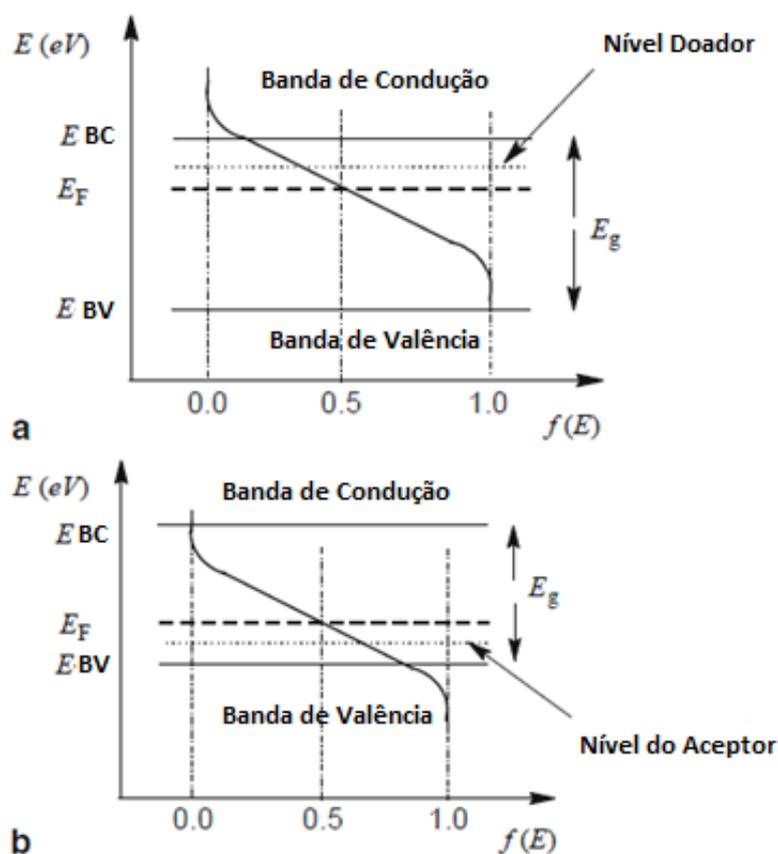


Figura 5: Representação dos níveis de energia em semicondutores extrínsecos: a) semicondutor tipo-n, b) semicondutor tipo-p. E_{BC} , E_{BV} , E_g e E_F representam as energias de: Banda de condução, Banda de valência, Band Gap, Nível de Fermi, respectivamente. Adaptado de Nowotny⁷⁶.

O nível de Fermi está acima do nível do doador (do dopante) de um semicondutor tipo-n ou abaixo do nível do aceptor (do dopante) para um semicondutor do tipo-p. Portanto, o nível de Fermi está mais próximo da banda de condução nos semicondutores do tipo-n e mais próximo da banda de valência do semicondutor tipo-p.

A maioria dos semicondutores pode ser dopada apenas de uma maneira, seja com doadores ou aceptadores ⁷³. Geralmente, o interesse é em semicondutores com uma energia de band gap em torno de 3,5 eV. Os exemplos mais comuns de semicondutores empregados em fotocatalise, o TiO_2 e ZnO , são semicondutores do tipo n. Na maioria das vezes, o que vai determinar se um semicondutor será do tipo p ou n são as reações envolvidas nos processos, que produziram defeitos eletrônicos de acordo com as espécies utilizadas na síntese. Os processos de síntese de TiO_2 , em geral levam à formação do óxido não estequiométrico, TiO_{2-x} , seja em função da formação de defeitos intersticiais de Ti^{3+} ou de vacâncias de oxigênio.

4.3 Fotoativação de Semicondutores e do TiO₂

As radiações eletromagnéticas têm comprimentos de onda que abrangem várias regiões conhecidas coletivamente como espectro eletromagnético. Para a fotocatalise as regiões do espectro eletromagnético que interessam são as regiões do ultravioleta (UV), do visível e uma parte de infravermelho (IR) próximo, embora esta última não seja popularmente usada na fotocatalise. A região da luz ultravioleta pode ser subdividida em três: a UV-A, a UV-B e a UV-C. A região do visível é composta por sub-regiões com intervalos de comprimento de onda variados como vermelho (700-620 nm), laranja (620-580 nm), amarelo (580-560 nm), verde (560-490 nm), azul (490-430 nm) e violeta (430-380 nm).

A primeira lei da fotoquímica, conhecida como lei de Grotthus-Draper⁸¹ destaca que a luz deve ser absorvida por uma substância química de forma eficaz para produzir alterações químicas, ou seja, realizar reações fotoquímicas. Isso significa que as alterações químicas ocorridas não são pela intensidade da luz, mas sim pelo quanto foi absorvido.

Em uma escala molecular, a energia é absorvida ou emitida em pequenas quantidades “pacotes pequenos” chamados de quanta, que são iguais em magnitude a $h\nu$ (como postulado pela teoria quântica). A lei de equivalência fotoquímica de Stark-Einstein afirma que cada molécula que participa de reação fotoquímica absorve um quantum de luz (fóton)⁸¹.

No caso dos processos fotocatalíticos que empregam semicondutores, após a fotoabsorção da luz pelo semicondutor, um elétron é excitado da banda de valência para uma banda de condução que resulta na geração de elétron na banda de condução (e^-) e buraco na banda de valência (h^+). O elétron na BC pode ser utilizado para reduzir qualquer substrato, enquanto o buraco na BV pode ser usado para oxidar alguns compostos²⁹.

A Figura 6 apresenta uma breve demonstração dos processos que ocorrem após a fotoativação dos semicondutores.

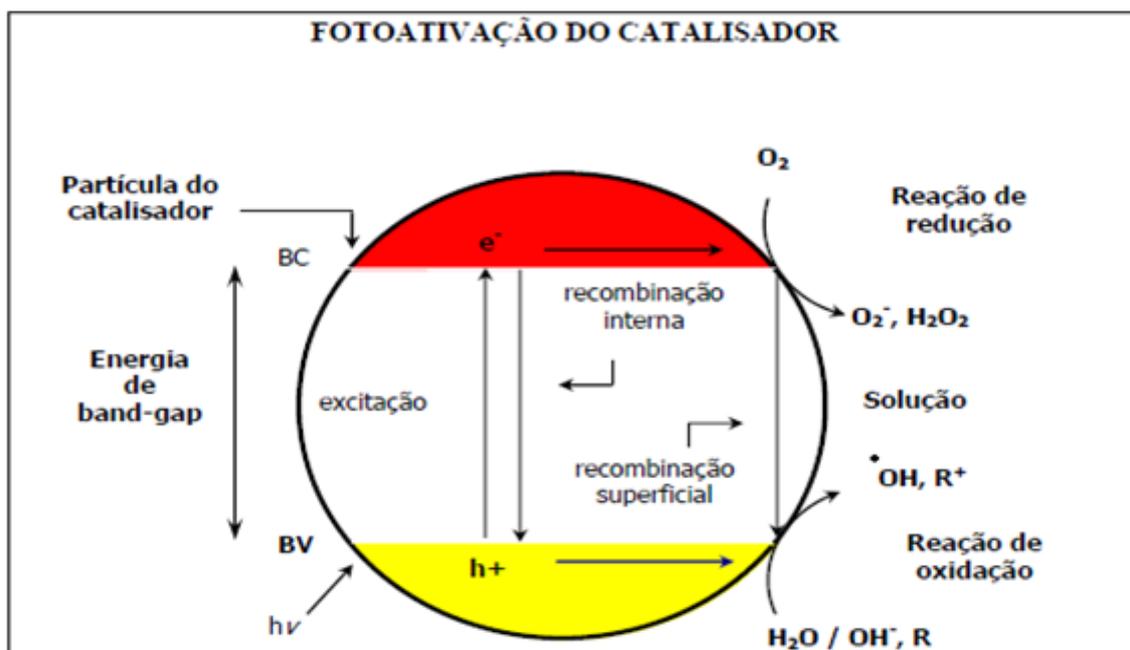


Figura 6: Mecanismo para a fotoativação de um semicondutor. Adaptado de (Jardim,2004)²⁹.

Essencialmente, os portadores de carga gerados se deslocam quase instantaneamente para a superfície do semicondutor, sendo aniquilados principalmente por recombinação ou aprisionamento em estados superficiais. Devido à velocidade dos portadores de carga, a maior parte de sua recombinação ocorre na superfície do sólido. No entanto, a recombinação do buraco da BV e do elétron da BC no interior do sólido não pode ser descartada. Por fim, os portadores de carga que atingem a superfície do sólido e não são aniquilados encontram-se disponíveis para que as reações de oxidação e redução aconteçam na superfície do semicondutor²⁹.

Os processos interfaciais de redução/oxidação e o potencial redox em meio aquoso são de grande importância fotocatalítica para os semicondutores e podem ser observados em relação às posições das bandas dos semicondutores, como mostra a Figura 7. Por exemplo, para poder fotoativar o dióxido de titânio, os portadores de carga devem ter energia maior ou igual ($3,2 \text{ eV} \approx 309 \text{ kJmol}^{-1}$)⁸². Muitas vezes a posição relativa das bandas varia com o pH do meio, devido à protonação e desprotonação de grupos OH superficiais.

Uma informação preliminar do valor do band gap é fundamental para presumir qual o comprimento de onda poderá ser usado para a fotoativação do semicondutor. Na

Figura 7, são apresentados alguns valores de potencias de banda para alguns semicondutores em pH = 1. Essas energias de E_g podem variar a depender do método de preparação do semicondutor.

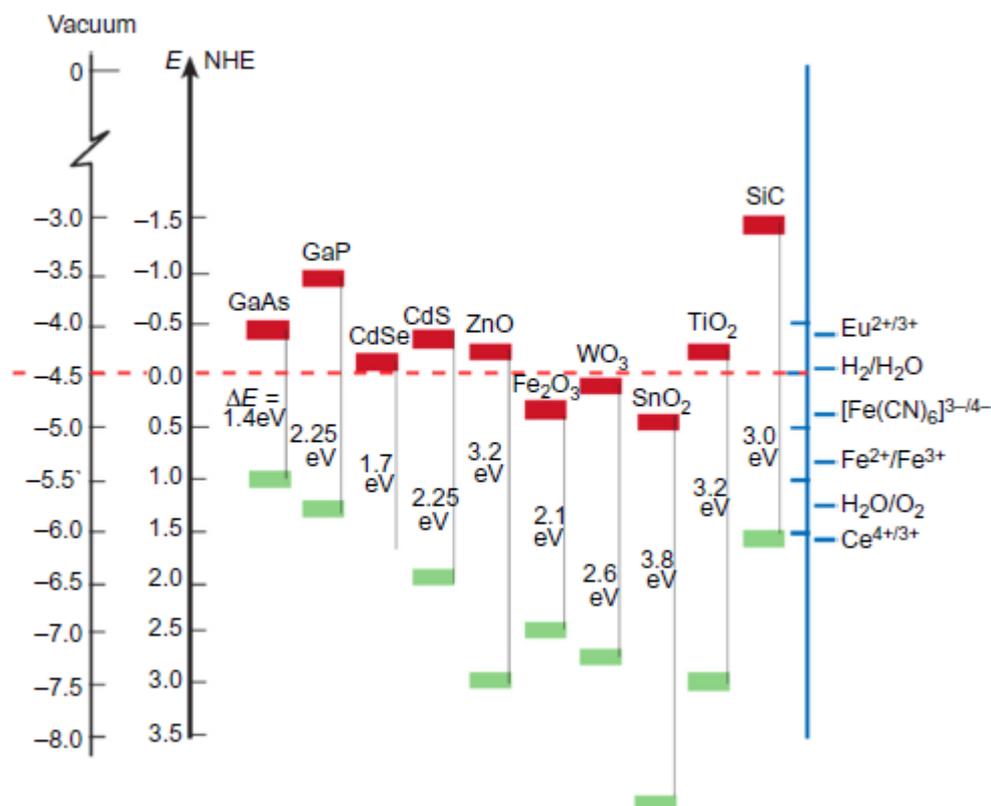
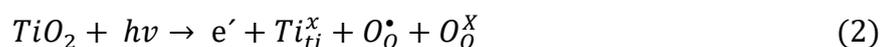


Figura 7: Valores de potencias de banda para alguns semicondutores e suas respectivas posições, em $\text{pH}=1^{59}$.

Para o TiO_2 tem-se um valor de bandgap de 3,2 eV, o que requer radiações com comprimento de onda menores ou iguais a 384 nm (região do UV-próximo, UVA) para que ocorra a excitação eletrônica do semicondutor ^{45,83}. Para a obtenção da eficiência máxima, é importante que as demais espécies envolvidas não absorvam a radiação a fim de que, esta seja exclusivamente destinada para a fotoativação do fotocatalisador ⁸⁴.

O processo de fotoexcitação que direciona os elétrons (e^-) da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB), e resulta na formação de buracos (h^+), pode ser descrito de acordo com a notação de Kröger-Vink⁸⁵, onde e^- e h^+ estão representados por um defeito negativo (e') e um defeito positivo O_o^\bullet , respectivamente:



De acordo com a notação para defeitos pontuais proposta por Kröger & Vink⁸⁵ o cátion, o ânion e a vacância de um átomo de um elemento químico na estrutura cristalina, são designados, respectivamente, por **M**, **X** e **V**. Símbolos subscritos *m*, *x* e *i* designam o tipo de sub-rede (sítio) considerada: cátion, ânion ou intersticial, respectivamente. Símbolos sobrescritos representam a “carga efetiva” dos elementos na sub-rede (sítio) considerada, em que: i) (x) sinaliza carga neutra, ii) (·) sinaliza carga positiva (+1) e iii) (´) sinaliza carga negativa (-1). Os elétrons e buracos são representados, respectivamente, por e' e h^* .

Como já mencionado anteriormente, o par elétron-buraco fotogerado poderá sofrer recombinação interna ou tais portadores de carga podem deslocar-se para a superfície das partículas do semiconductor. Já na superfície, os portadores de carga podem sofrer recombinação externa ou envolver-se em reações de oxirredução, com espécies adsorvidas como, O₂, OH⁻, H₂O, como mostrado nas equações 3 e 4:

Reação entre o buraco da BV e a H₂O adsorvida durante o processo:



Reação entre o buraco da BV e os grupos OH⁻ na superfície da partícula de TiO₂:

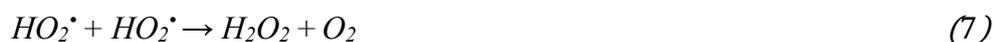


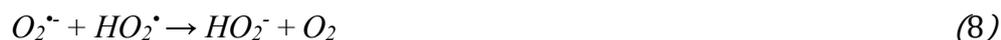
Na reação de redução, o elétron promovido à banda de condução e que chega à superfície da partícula do óxido interage com o oxigênio produzindo o íon radical superóxido (O₂^{·-}), o qual através de reações gera o H₂O₂, este posteriormente, produz radicais hidroxila, como demonstrado nas equações a seguir.

Reação de geração do íon radical superóxido (O₂^{·-}):



Reação de geração do peróxido de hidrogênio:





Uma vez formado o peróxido de hidrogênio, uma reação de oxidação acontece entre o peróxido de hidrogênio com o buraco da banda de valência, produzindo radicais hidroxila (OH^{\bullet})⁸⁶.



Sabe-se que o oxigênio exerce uma função essencial nas reações dos fotocatalisadores, como, por exemplo, capturar o elétron foto gerado (Ex: o radical íon superóxido $O_2^{\bullet -}$) evitando que o par elétron-buraco se recombine e provocando inúmeras reações, mostradas acima⁸⁷.

Todos esses processos, juntamente com as reações características da superfície, ocorrem em escalas de tempo determinadas. Geralmente os processos fotocatalíticos acontecem de forma rápida. Em uma escala de tempo que vai de femtossegundos (fotoativação) à microssegundos⁴⁵.

Para um melhor entendimento desses processos é importante compreender os mecanismos fotocatalíticos e na ordem e tempo em que acontecem. A Figura 8 permite ter uma visão global de prováveis eventos que ocorrem em presença do fotocatalisador TiO_2 .

Os elétrons e buracos “capturados” absorvem luz na região do visível e infravermelho próximo e os elétrons livres absorvem luz na região do infravermelho e micro-ondas⁴⁵. Sabendo-se disso, é possível medir com precisão as escalas de tempo das reações fotocatalíticas.

A velocidade desses processos reacionais, mostradas na Figura 8, geralmente são obtidas por meio de Espectroscopia de absorção transiente (TAS), Reflectância difusa transiente (TDR) e Condutividade de micro-ondas resolvida no tempo (TMRC). Tais técnicas podem ser utilizadas para analisar a formação do par elétron-buraco, relaxamento, recombinação e processos de transferência de carga em fotocatalisadores.

Como visto anteriormente, as recombinações implicam numa diminuição das reações e dos portadores de carga reduzindo a eficiência fotocatalítica, uma vez que, diminuem os processos de transferência de carga em etapas posteriores.

Assim, a eficiência do processo fotocatalítico depende da competição entre diferentes processos de transferência de cargas na interface do semiconductor²⁹. Esses fatores podem ser: a competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par buraco-elétron, tipo de semiconductor utilizado (pois ele pode alterar sua ação de acordo com as moléculas presentes ao seu redor ⁴⁵ e condições de reações aplicadas (altamente oxidante ou redutora, básica ou ácida). A eficiência pode ser medida em termos de rendimento quântico, definido pela relação de moléculas degradadas e do número de fótons absorvidos.

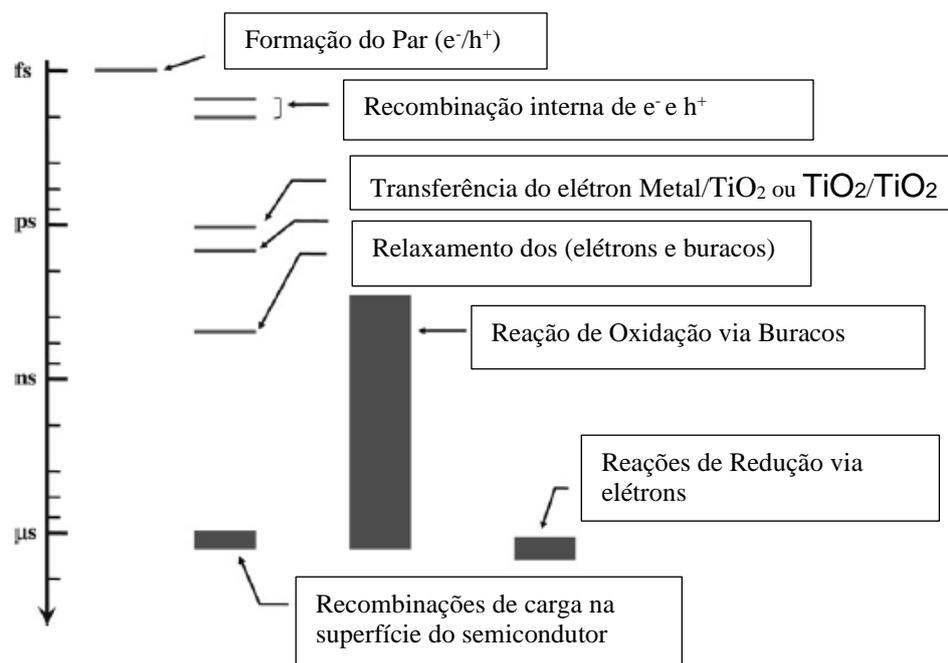


Figura 8: Escalas de tempo das reações em fotocatalise. Adaptado de (Fujishima,2008)⁴⁵.

Por este motivo a maior parte dos fotocatalisadores estudados envolvem TiO_2 em função das razões citadas anteriormente, principalmente por sua estabilidade em condições adversas.

Assim, torna-se evidente que além da fotoativação do semiconductor, a fotocatalise heterogênea envolve etapas superficiais críticas para a geração dos radicais e, conseqüentemente, para a eficiência do processo de remoção de compostos poluentes. Existem basicamente quatro processos independentes de grande importância em sistemas heterogêneos: i) Reações de geração do radical hidroxila (na superfície) nas quais água e oxigênio são os reagentes; ii) reação na fase adsorvida; iii) dessorção dos produtos e iv) remoção dos produtos da superfície⁸⁸.

Alguns parâmetros influenciam no processo da fotocatalise heterogênea, assim como, na geração desses radicais, por exemplo, a concentração do poluente orgânico ou inorgânico, quantidade de espécies reativas no meio, radiação utilizada na fotoexcitação do semicondutor, temperatura, geometria e dos parâmetros hidrodinâmicos do reator e as características estruturais e eletrônicas do óxido⁸⁹⁻⁹¹.

A depender da quantidade do poluente pode ocorrer uma variação da taxa oxidação fotocatalítica. A natureza do poluente influenciará se ele poderá ser facilmente adsorvido e oxidado na superfície do TiO₂. Isso pode acontecer uma vez que, muitos poluentes podem ter o espectro de absorção próximo ao do TiO₂ ou quando houver uma grande quantidade deste poluente ele recobrirá a sua superfície, dificultando a passagem de luz⁸⁹.

As espécies oxidantes são bem estudadas, especialmente na superfície de TiO₂, o que é essencial para a compreensão do mecanismo da fotocatalise e para projetar sistemas heterogêneo para aplicações em contaminantes^{7,41}. As espécies oxidantes mais estudadas são os radicais: OH^\bullet , $O_2^{\bullet-}$, entre outros. O peróxido de hidrogênio e oxigênio também participam de muitos mecanismos de oxidação fotocatalítica^{7,45,92}.

Existem quatro grupos de espécies altamente oxidantes que incluem o radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), peróxido de hidrogênio (H₂O₂), oxigênio singlete (1O_2) e radical hidroxila (OH^\bullet). Por exemplo, se a reação transcorrer com a presença do oxigênio molecular adsorvido na superfície do catalisador, este resultará na formação de um radical superóxido ou se a reação ocorrer entre moléculas de água, ocorrerá a formação de radicais OH^\bullet . Os principais responsáveis pela degradação de poluentes são os radicais OH^\bullet e $O_2^{\bullet-}$ ⁴⁸.

Entre várias espécies que contém oxigênio, a reatividade do radical OH^\bullet é consideravelmente maior. Portanto, o radical OH^\bullet é muitas vezes considerado o reagente mais efetivo para reações de decomposição, o que é demonstrado por vários resultados experimentais^{48,83,93,94}.

Embora muitos relatos na literatura optem facilmente por atribuir a oxidação fotocatalítica aos radicais OH^\bullet , é ainda controverso se somente os radicais OH^\bullet estão realmente envolvidos em reações fotocatalíticas ou não⁹⁵. O oxigênio por ter muitas vantagens entre elas, baixo custo, não reagir com os substratos no processo fotocatalítico, é um oxidante importante. É um elemento que praticamente participa de todos os mecanismos citados anteriormente^{89,90}. Por ser um bom receptor de elétrons, diminui a recombinação dos pares elétron/buraco, que é uma grande preocupação com relação aos

processos fotocatalíticos ⁹⁶.

A utilização de oxigênio ou ar no tratamento de poluentes principalmente em águas residuais é muito ampla, pois, além das vantagens citadas anteriormente, não libera íons metálicos para o meio ambiente ⁹⁷.

O peróxido de hidrogênio assim como, o oxigênio pode ser adicionado ao processo, além da quantidade que é produzido no processo fotocatalítico. Possui muitas vantagens, é capaz de oxidar de forma direta alguns contaminantes, é solúvel em água, e é capaz de gerar dois radicais OH^{\bullet} por molécula de H_2O_2 fotolisada. Entretanto, alguns autores relacionam o peróxido de hidrogênio como um receptor de radicais hidroxila de modo que um excesso de peróxido poderia diminuir a eficiência catalítica ⁹⁸.

A velocidade inicial de degradação é diretamente proporcional à massa do catalisador. Porém, quando há um excesso de massa do catalisador a eficiência do processo passa a ser independente da massa do catalisador. Isso depende da geometria do reator e das condições de trabalho. Por exemplo, o tamanho do fotorreator empregado, pois quantidades maiores que o limite máximo de catalisador podem causar um espalhamento da radiação pelo seu excesso ⁸³.

No que diz respeito à temperatura, a fotocatalise não requer aquecimento uma vez que é ativada por fótons. Com isso, as reações fotocatalíticas não sofrem tanta influência da temperatura. Entretanto, para sistemas fotocatalíticos temperaturas elevadas ou muito baixas podem causar alterações no sistema. A temperatura ideal para um processo fotocatalítico está entre 20 °C e 80 °C ⁹⁹.

A cinética da reação depende da radiação utilizada para fotoativar um semicondutor. Estudos comprovam que o aumento da intensidade luminosa pode aumentar rapidamente ou lentamente a velocidade de reação, ou ainda não aumentá-la, isso ocorre pois o substrato não é mais capaz de gerar pares elétrons-buracos ⁴⁴.

Em grande parte as reações dos fotocatalisadores geram espécies a base de oxigênio e hidrogênio, tais espécies possuem alta reatividade, degradando poluentes⁹⁵.

Porém alguns autores relatam que os mecanismos da geração das espécies reativas de oxigênio não estão bem esclarecidos a nível molecular e são questionáveis⁹⁵. Desse modo, o que se observa é que existe uma etapa crítica no processo de produção dessas espécies reativas que está vinculada com a geração e manutenção dos sítios oxidantes e redutores na superfície do semicondutor, no caso TiO_2 .

4.4 Morfologia e Propriedades Básicas do TiO₂

O titânio, foi descoberto em 1791 por William Gregor na Inglaterra que observou a presença de um elemento novo em um mineral chamado ilmenita. É o quarto metal mais abundante do mundo (excedido apenas pelo alumínio, ferro e magnésio) e o nono elemento mais abundante (constituindo 0,63% da massa da crosta terrestre ¹⁰⁰. Vários anos depois o elemento foi redescoberto pelo químico alemão Heinrich Klaporth no minério rutilo, e posteriormente foi denominado de Titã, nome oriundo da mitologia grega.

O metal titânio é oriundo principalmente de minerais como rutilo, ilmenita, anatase, brookita e perovskita e é encontrado em titanatos e muitos minérios de ferro. As matérias-primas que contêm titânio são minerais rúflicos, que é uma forma impura de TiO₂, bem como ilmenita, FeTiO₃. Esses minérios podem ser convertidos em TiO₂ usando sulfatos ou cloretos. No primeiro caso, a ilmenita é dissolvida em ácido sulfúrico, resultando na formação de sulfato de titanil, que é então precipitado como óxido hidratado e calcinado. No segundo processo, os minérios contendo Ti, são clorados em tetracloreto de titânio (TiCl₄), que é purificado por destilação e oxidado a TiO₂.

A maioria da produção ao redor do mundo é usada para produzir pigmentos brancos, e apenas os 2% restantes são usados como titânio metálico para revestimentos, solda, e outros produtos¹⁰¹.

Pertencente do grupo de elementos IV, ele tem a capacidade de formar uma extensa variedade de óxidos. O dióxido de titânio TiO₂ pode ser encontrado em três formas cristalinas diferentes anatase, rutilo e brookita. As duas primeiras apresentam estruturas cristalinas tetragonais, já a terceira, possui estrutura ortorrômbica Figura 9. A fase rutilo é a fase do titânio que é termodinamicamente mais estável dentro de uma ampla faixa de temperaturas e pressões parciais de oxigênio ^{102,103}.

Existem outras fases de óxido de titânio: TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅ e a série homóloga de óxidos da fórmula geral Ti₂O_{2n-1}. Além disso, existem séries homólogas de óxidos de titânio, também conhecidas como fases de Magneli ¹⁰⁴.

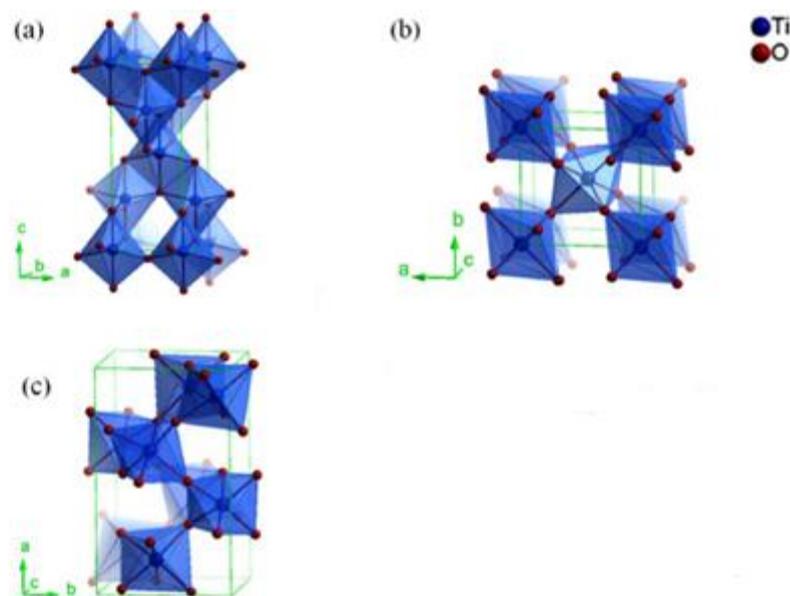


Figura 9: Estruturas Cristalinas do TiO₂: Anatase (A), Rutilo (B), brokita(C) ¹⁰⁵

Os poliformos mais comumente discutidos, Figura 9, podem ser descritos em termos de cadeias octaédricas onde um átomo de titânio é rodeado por seis átomos de oxigênio. As estruturas diferem entre si pela distorção de cada octaedro e pela distribuição de octaedros ¹⁰⁶. O octaedro no rutilo não é regular, observando-se uma pequena distorção ortorrômbica, possuindo dez octaedros vizinhos. Os octaedros na fase anatase são significativamente distorcidos de modo que sua simetria é menor do que o ortorrômbico, possuindo oito octaedros vizinhos ao seu redor.

Por estas razões, a anatase e rutilo resultam em sólidos com diferentes densidades e estruturas de bandas eletrônicas¹⁰⁷. Por exemplo, para energia de “band gap” e densidade do sólido tem-se para a anatase valores iguais a 3,23 eV e $d = 3,894 \text{ g cm}^{-3}$; e para rutilo: $E_g = 3,02 \text{ eV}$ e $d = 4,250 \text{ g cm}^{-3}$. Cálculos termodinâmicos mostram que a fase rutilo é a forma mais estável deste semiconductor, sendo assim a forma favorável¹⁰⁸. Entretanto, cineticamente, a fase anatase é estável, pois sua transformação para a fase rutilo é muito lenta a temperatura ambiente^{109,110}.

Discute-se que a estrutura da anatase é a forma cristalina com melhores propriedades fotocatalíticas, entre outras razões, pela alta capacidade de absorver o oxigênio molecular e suas formas ionizadas e a sua menor taxa de recombinação elétron-buraco¹¹¹. O TiO₂ mais comum e encontrado comercialmente, é o P-25® Degussa (atualmente comercializado pela Evonik), este produto tem em sua composição 70% de anatase e 30% de rutilo, entretanto, após um tratamento térmico, o mesmo pode ser convertido em rutilo ¹⁰⁸. O tratamento térmico pode reduzir sua atividade fotocatalítica,

entretanto, isso parece estar mais associado com o decréscimo na área superficial específica do que com a conversão de anatase para rutilo.

Nosaka e Nosaka⁹⁵, mostraram que a diferença de reatividade entre os dois polimorfos do TiO₂, anatase e rutilo se deve a diferença na adsorção do H₂O₂ na superfície, tais resultados experimentais foram obtidos por vários métodos de detecção⁹⁵.

Como dito anteriormente, o dióxido de titânio (TiO₂) é um excelente fotocatalisador por diversas características e porque pode-se aplicar em várias áreas. O TiO₂ é tanto um semiconductor intrínseco como do tipo n, devido a formação das vacâncias de oxigênio em sua rede cristalina, suas propriedades são semelhantes ao ZnO.

O TiO₂ possui um valor band gap em torno de (3,2 eV), o que se torna uma desvantagem para seu uso em fotocatalise, em vista disso, empenhos foram feitos para aumentar sua eficiência fotocatalítica através da adição de impurezas na rede cristalina.

A introdução de algumas impurezas no material tem como finalidade modificar propriedades físicas ou características eletrônicas de semiconductor. Como consequência da adição de impurezas, os níveis das bandas de condução e valência variam, variando também o valor do band gap.

O TiO₂ pode ser preparado na forma de pó, monocristais ou na forma de filmes. Em todos os casos, o material pode ser originado a partir de cristalitos variando de alguns nanômetros a micrômetros. As rotas de sínteses mais comuns para o TiO₂ são: precipitação homogênea¹¹², sol-gel¹¹³, síntese por combustão e sínteses eletroquímicas¹¹⁴.

Um método promissor para a síntese do TiO₂ para aplicação em fotocatalise é o Método de Pechini¹¹⁵, uma rota de síntese que possui inúmeras vantagens, entre elas, a grande homogeneidade de fases mistas e o alto controle sobre as propriedades microestruturais e eletrônicas dos semicondutores obtidos por meio dele. Embora esta rota de síntese seja praticamente inexplorada para a aplicação deste óxido em fotocatalise, estudos prévios mostram resultados bastante interessantes^{67,116,117}. Adicionalmente, o procedimento também nos permite realizar a metalização das nanopartículas em etapa única conforme demonstrado recentemente por Rosario e Pereira⁶⁷, durante a formação da própria fase do óxido o que permite um contato mais efetivo entre as partículas do óxido e as do metal que o decora.

É importante ressaltar que a escolha de um método apropriado para síntese, pode contribuir de forma decisiva para o aumento da atividade fotocatalítica de semicondutores como o TiO₂.

5 Modificação de Rede e Superfície do Semicondutor

Como foi visto anteriormente, uma etapa crítica do processo de fotocatalise é a de gerar os radicais e manter as espécies oxidantes e redutoras na superfície do semicondutor. Logo, é necessário aumentar o rendimento dessas reações, contribuindo para o aumento na eficiência da fotocatalise heterogênea. Na fotocatalise heterogênea, a limitação da cinética de degradação fotocatalítica, é atribuída à recombinação dos pares de elétrons e buracos fotogerados^{118,119}.

Para melhorar a eficiência fotocatalítica faz-se necessário aumentar a faixa de absorção do espectro pelo semicondutor ou dificultar a recombinação dos portadores de carga fotogerados nas partículas de TiO_2 , para que os mecanismos que levam à formação das espécies oxidantes ocorram em tempo hábil. As alternativas para aumentar a eficiência quântica de partículas de TiO_2 têm sido direcionadas em três frentes principais de estudos: 1) a dopagem, 2) a criação de hetero-junções entre o TiO_2 e outras fases óxido ou entre o TiO_2 e metais nobres, 3) a sensibilização por corantes, entre outras.

5.1 Heteroestruturas

Heteroestruturas são estruturas semicondutoras com composições químicas específicas. Por exemplo, uma heteroestrutura simples composta por uma única heterojunção possui uma interface entre dois materiais diferentes com intervalos de banda distintos. As heteroestruturas são compostas por dois ou mais materiais semicondutores. As heteroestruturas são usadas de diferentes formas, incluindo transistores, células fotovoltaicas, diodos e sensores. Esses dispositivos fizeram mudanças notáveis em nossas vidas diárias e são componentes importantes em eletrônicos, dispositivos de memória, fotodetectores e dispositivos optoeletrônicos.

Uma heteroestrutura pode ser formada usando materiais diferentes através de uma interface rígida. As suas propriedades físico-químicas das heteroestruturas podem ser ajustadas afim de obter a funcionalidade desejada.

As heteroestruturas podem ser classificadas com base nos materiais utilizados para prepará-los em cinco categorias: (i) heterojunções baseadas em metais ou semimetais/ semicondutores; (ii) heterojunções semimetais / baseadas em isoladores; (iii) heterojunções baseadas em semicondutores / semicondutores; (iv) heterojunções

baseadas em semicondutores / isoladores; e (v) heterojunções baseadas em metal / semimetal. Entre elas, heterojunções baseadas em metais ou semimetais / semicondutores ganharam muita atenção dos pesquisadores.

Yang e colaboradores¹²⁰ demonstraram matrizes heterojuncionais sintetizadas eletroquimicamente de nanotubos de Cu / nanofios de Bi. Isso foi realizado por deposição eletroquímica sequencial dentro de um modelo de nanocanal de óxido de alumínio anódico (AAO) com uma camada de Au. Esse tipo de heteroestrutura mostrou comportamento de transporte eletrônico metal-semicondutor.

Outra heteroestrutura importante no campo da fotocatalise é a heterojunção semicondutor-semicondutor entre WO_3 - TiO_2 ¹²¹⁻¹²³. Sob a irradiação da luz visível, o WO_3 pode ser excitado e o elétron do WO_3 pode ser transferido para a superfície O_2 adsorvida e os buracos podem ser transferidos do WO_3 para o TiO_2 .

Outra heterojunção importante é a anatase-rutilo, e que em muitos momentos essa heterojunção obtém resultados mais significativos quando comparada com a fase pura de anatase. É importante ressaltar que a eficiência da formação desta heterojunção pode depender do seu método de preparação.

Rosário e colaboradores, observaram que é possível controlar a quantidade de fases anatase e rutilo nas amostras simplesmente alterando a composição da solução precursora a temperatura constante pelo método Pechini. Além disso, observou-se que a conversão das fases anatase-rutilo ocorre a temperaturas relativamente baixas (500 ° C) em comparação com outros procedimentos sintéticos¹²⁴.

5.2 Metalização

Semicondutores aliados a outros tipos de estruturas têm a capacidade de alterar as propriedades dos materiais, por consequência, suas aplicabilidades em diversas áreas aumentam. Junções de metalização resulta em um caso específico de heteroestruturura, sendo que a interface metal/semicondutor é uma das mais extensamente pesquisadas devido aos bons resultados obtidos relativos à sua ótima atividade fotocatalítica.

Quando um semicondutor é irradiado com energia luminosa maior ou igual ao seu band gap, gera elétrons e buracos e os mesmos tendem a recombinar. A existência de um metal formando uma interface com o semicondutor, impede essa recombinação, capturando os elétrons fotoexcitados e os utilizando em reações de redução. Da mesma maneira, buracos podem ser usados para realizar uma reação de oxidação.

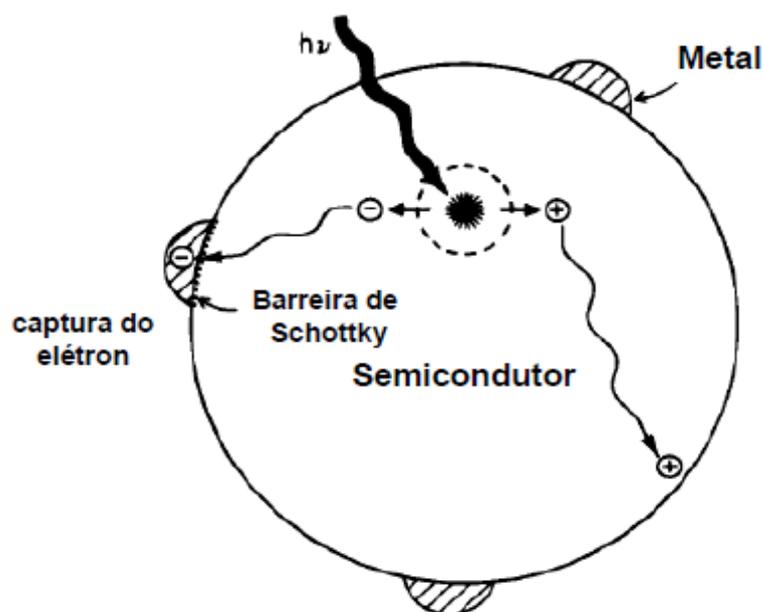
O primeiro uso de um semicondutor metalizado para fotólise da água foi relatado por Bulatov e Khidekel (1976)¹²⁵, que usaram TiO_2 platinizado para produção de hidrogênio e oxigênio.

A atividade fotocatalítica de semicondutores metalizados é dirigida por três fatores: as naturezas do metal e semicondutor e o mecanismo entre metal/semicondutor no caso da barreira de Schottky.

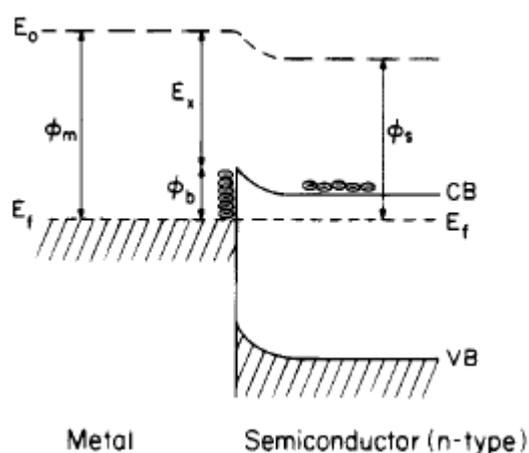
Quando se deposita esses metais na superfície do semicondutor ocorrem mudanças significativas no fotocatalisador. Quando o metal e o semicondutor entram em contato ocorre uma redistribuição das cargas elétricas, formando-se uma dupla camada elétrica na interface do semicondutor. Esta interface, envolvendo os portadores de carga móveis ou trapeados em estados superficiais e a outra fase em contato, caracteriza-se como uma camada de carga espacial¹⁰⁶.

Esta mudança nas características do fotocatalisador em contato com um metal, por exemplo, para um semicondutor como o TiO_2 , torna a superfície disponível para a captura do elétron. Para conservar a neutralidade elétrica há a formação de uma camada de carga espacial positiva, resultando em um deslocamento do potencial eletrostático e uma curvatura das bandas na região interfacial.

Isoladamente o metal e o semicondutor possuem função trabalho (ϕ) e nível de Fermi (E_f) diferentes. A função trabalho do metal é maior do que o nível de Fermi do semicondutor. Entretanto, quando os dois materiais formam uma hetero-junção, elétrons são transferidos do semicondutor para o metal e os níveis de Fermi dos dois materiais se alinham. Quando isso ocorre, uma barreira é formada na interface semicondutor/metal, chamada de barreira de Schottky. A barreira Schottky produzida na interface semicondutor/metal, funciona como eficiente capturador de elétrons, evitando desta forma as reações de recombinação no processo de fotocátalise. A Figura 10 ilustra a barreira de Schottky formada na interface do metal em contato com o semicondutor em uma pequena área da superfície do catalisador recoberta pelo metal.



a)



b)

Figura 10: a) Partícula de um semicondutor modificado com metal. b) Representação esquemática da barreira Schottky. Adaptado de (Linsebigler, 1995)¹⁰⁶.

Existem muitas alternativas para deposição dos metais na superfície: impregnação dos íons na superfície, redução química, eletrodeposição, fotodeposição, entre outros ¹²⁶. No entanto, esta última demonstra resultados mais significativos ¹²⁷.

Comparando essas alternativas, a fotodeposição é o método mais atraente: várias técnicas precisam de temperaturas elevadas ou uma aplicação de potencial, enquanto no caso da fotodeposição, a irradiação é suficiente para que a reação ocorra, além de ter um controle sobre a distribuição geométrica das nanopartículas na superfície do semicondutor.

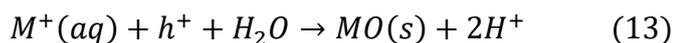
A fotodeposição, se caracteriza pela irradiação de partículas semicondutoras em uma solução de fase aquosa de um sal metálico, que resulta geralmente na deposição por redução de nanopartículas de metal na superfície do semicondutor ¹²⁸.

A metodologia de fotodeposição envolve a redução dos íons dos metais, levando a formação de aglomerados sólidos de metais nos sítios redutores na superfície da partícula de catalisador. Além disso, nos sítios oxidantes, pode ocorrer a formação de nanopartículas de óxido do metal. A seguir é mostrado, um exemplo generalizado das equações de redução e oxidação, respectivamente ¹²⁸.

Fotodeposição redutora de um metal M:



Fotodeposição oxidante:



Para que uma fotodeposição ocorra, é necessário que o potencial de redução/oxidação do metal seja favorável às posições relativas das bandas do semicondutor, isto é, a banda de condução do semicondutor deve ser mais negativa do que o potencial de redução do metal, e a banda de valência deve ser mais positiva do que o potencial de oxidação das espécies a serem oxidadas, sendo um metal (íon), H₂O ou um doador de elétrons ¹²⁹.

A deposição de metais na superfície das partículas do catalisador, tem sido apresentada como uma das alternativas mais eficientes para impedir o processo de recombinação entre o par elétron-buraco ¹²⁹.

Quando se trata da geração de radicais de uma forma mais ampla, o processo é baseado em um procedimento que envolve a oxidação do metal adsorvido no catalisador pelo oxigênio dissolvido, os quais catalisam a redução de oxigênio permitindo um aumento na geração de radicais O₂^{•-}, que por sua vez, produzirão radicais hidroxila. Em seguida, a espécie metálica oxidada é reduzida pelo elétron fotogerado: a reação deste elétron com a espécie metálica evita a recombinação com o buraco, ficando disponível para interagir com H₂O ou OH⁻ e gerar radicais hidroxilas ¹³⁰.

A fotodeposição com metais exerce um papel importante na fotoatividade desses

sistemas fotocatalíticos. Metais como: Ag, Au, Pt e Pd têm sido amplamente investigados para melhorar a atividade de vários semicondutores^{116,131-133}.

Estudos mostram que a modificação superficial da titânia P25 com prata foi em torno de cinco vezes mais eficiente sobre a degradação de ácido oxálico quando comparada com a titânia não modificada¹³⁴. Em outro estudo semelhante, foi verificada a degradação do fenol com titânia decorada com Ag por fotodeposição, apresentando um aumento na ordem de 75% em comparação com TiO₂ pura³².

A fotodeposição foi eficaz também na degradação do corante alaranjado de metila, usando o dióxido de titânio P25® Degussa modificada com prata. Verificou-se um aumento significativo na degradação do alaranjado de metila de 90% quando comparado com a degradação conduzida com o TiO₂ não modificado¹³⁵.

5.3 Dopagem

No último decênio, diversas estratégias foram utilizadas para melhorar o desempenho fotocatalítico dos semicondutores. Os óxidos metálicos são os fotocatalisadores mais estudados. No entanto, o band gap dos mesmos são amplos, se tornando uma desvantagem considerável para ser largamente utilizado. O espectro solar é constituído por aproximadamente 7% de luz ultravioleta (UV), enquanto o restante se divide em luz visível e radiação infravermelha (IR). Os óxidos metálicos são bem sensíveis a raios UV, diferentemente das outras duas regiões. Portanto, pesquisas relacionadas a semicondutores que absorvam em comprimentos de onda maiores vêm crescendo vertiginosamente.

E esse semicondutor pode ser usado com eficiência para amenizar processos ambientais, como degradação e descontaminação de poluentes orgânicos em larga escala, com a oportunidade de se beneficiar com o uso da energia solar. Entretanto, esse não é o único problema enfrentado, outros desafios existem e por isso estudos estão sendo feitos para encontrar uma solução.

A dopagem é uma dessas alternativas, é um processo de adição de uma quantidade previamente conhecida (impureza) a um semicondutor intrínseco. Essa adição de impureza modifica algumas propriedades importantes de um semicondutor, como propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e ópticas que influenciam a absorção da luz, potencial redox, mobilidade do portador de carga^{7,35,45,57,136,137}.

No entanto, alguns conflitos de conceitos são verificados no entendimento entre

metalização e dopagem. Os quais são definidos a seguir¹²⁸:

- (i) Metalização é o efeito de depositar partículas metálicas na superfície dos semicondutores. Usado com o intuito de melhorar a atividade fotocatalítica por aumentar a separação de cargas.
- (ii) A dopagem é a inserção de espécies iônicas na rede cristalina do semicondutor. Utilizada para introduzir um novo nível de energia e com isso reduzir o band gap do semicondutor, induzindo o semicondutor a alterar o seu espectro de absorção de luz.

Em termos gerais, a dopagem envolve a inserção ou substituição de alguns átomos na rede cristalina do semicondutor, criando estados eletrônicos diferentes e por consequência novas transições óticas não observadas no dióxido de titânio puro.

O que acontece geralmente, é que fases mistas muitas vezes são chamadas de fase dopadas. Alguns autores fazem comparações com os valores de band gap, antes e após a fotodeposição dos metais. O que ocorre em muitos casos é uma mudança no espectro de absorção relativo à diferença no valor de band gap, induzindo a um equívoco. No entanto, é muito improvável, visto que, as propriedades da rede cristalina do semicondutor não são alteradas e sim, as propriedades de superfície que mudam com a metalização.

A dopagem surge como uma das maneiras mais promissoras de desenvolver eficientes fotocatalisadores à base de TiO_2 ^{132,138,139}. A dopagem com íons metálicos ou não metálicos também pode ter a funcionalidade de degradar poluentes orgânicos e inorgânicos tanto em águas residuais como no ar^{63,140}.

Como já foi dito, existem dois tipos de semicondutores extrínsecos, tipo n e tipo p. O semicondutor tipo n se caracteriza por apresentar em sua rede cristalina íons de uma espécie doadora de elétrons, normalmente o dopante tem um excesso de elétrons de valência em relação ao semicondutor. Por outro lado, o semicondutor do tipo p possui em sua estrutura uma espécie receptora, íons com menor quantidade de elétrons do que os íons da matriz. Em ambas as situações uma redução do band gap do semicondutor é esperada, visto que, níveis aceptores e doadores se formam próximos a banda de condução e de valência, respectivamente.

No caso do dióxido de titânio, os dopantes do tipo p são elementos com valências inferiores à do Ti^{4+} (ex.: Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , Ln^{3+}) na rede TiO_2 , enquanto os dopantes do tipo n possuem valências superiores ao Ti^{4+} (ex.: Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+}).

Sabe-se que as propriedades eletrônicas de um material estão estreitamente associadas à sua composição química, seu arranjo atômico e seu tamanho estrutural. Muitas aplicações do TiO_2 estão intimamente relacionadas às suas propriedades óticas. No entanto, o uso altamente eficiente do dióxido de titânio muitas vezes é prejudicado pelo seu band gap. O band gap do TiO_2 para a fase rutilo é 3,0 eV e de 3,2 eV para a fase anatase¹³³. Isso implica que o processo fotocatalítico só irá acontecer sob irradiação com comprimentos de onda abaixo de 380 nm, ou seja, o sistema somente poderá absorver na região UV do espectro. Logo, o intervalo de band gap do TiO_2 limita a utilização de luz visível.

No entanto, a estrutura eletrônica do TiO_2 pode ser alterada por dopagem¹⁴¹. A modificação do TiO_2 pode alterar suas propriedades e melhorando a faixa de absorção espectral abrangendo a região do visível.

Na dopagem, seja por íons metálicos ou não metálicos, o componente a ser substituído é capaz de alterar as propriedades óticas do semicondutor. No entanto, é de grande importância preservar a integridade da estrutura cristalina do material a ser substituído, no intuito de gerar mudanças favoráveis na estrutura eletrônica¹⁴¹.

Em termos de substituição no dióxido de titânio, demonstra ser mais acessível substituir o cátion Ti^{4+} por outros metais de transição, e é mais complexo substituir o ânion O^{2-} por outros ânions devido as diferenças de cargas e raio iônico. Nesses casos, o tamanho do íon é determinante para a modificação estrutural do TiO_2 , quanto menor a diferença de tamanho entre as espécies envolvidas na dopagem (íon da matriz e íon dopante) menores serão os efeitos de distorções estruturais e tensões de rede^{65,142}.

5.3.1 Dopagem com metais

Em princípio, espera-se que as reações fotocatalíticas, com o TiO_2 dopado com íons metálicos levem a uma maior eficiência dos semicondutores nos sistemas fotocatalíticos. A transferência de carga entre os elétrons dos orbitais d dos metais de transição dopante e a banda de condução (ou banda de valência) deve resultar no deslocamento do espectro de absorção na região do UV para luz visível¹⁴³.

Pode-se citar três aspectos importantes dos dopantes metálicos nas propriedades dos fotocatalisadores, i) Estreitamento do band gap, ii) aumento na separação dos transportadores de carga e iii) um acréscimo de espécies absorvidas na superfície¹⁴³.

Quando o sistema está dopado com metais, um novo nível de energia é gerado na

região de energia proibida do dióxido de titânio, devido a introdução desses íons metálicos na rede cristalina do TiO₂ (Figura 11).

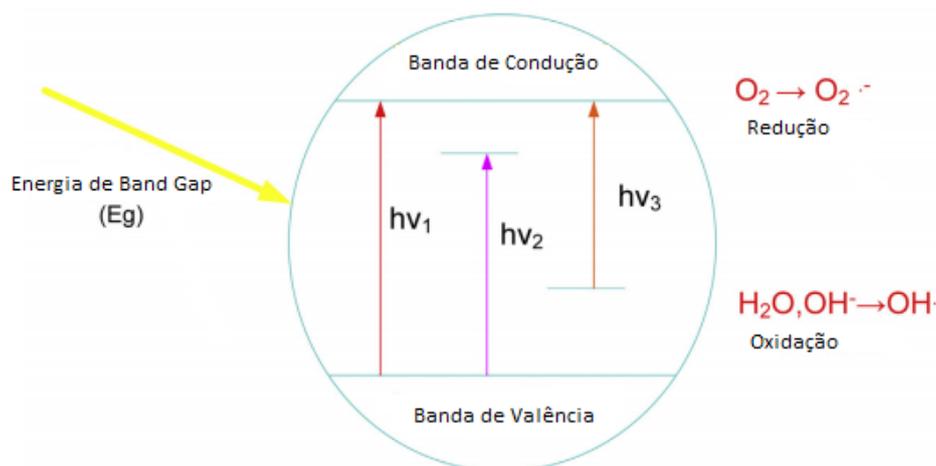


Figura 11: Mecanismo de fotocatalise do TiO₂; $h\nu_1$: TiO₂ puro; $h\nu_2$: TiO₂-dopante receptor e $h\nu_3$: TiO₂-dopante doador. Adaptado de Zangeneh¹⁴⁴.

Um dos benefícios da dopagem com íon metálico é o aumento da captura de elétrons, conseqüentemente, há a diminuição da recombinação elétron-buraco durante o processo fotocatalítico, aumentando a fotoatividade do semicondutor¹⁴⁴. Além disso, os íons metálicos podem aumentar a transferência de carga interfacial, aumentando desse modo a fotoatividade do TiO₂¹⁴⁵.

Diversos dopantes, como: V⁵⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Pt²⁺ e Mo³⁺ em TiO₂, melhoram a atividade fotocatalítica sob irradiação de luz visível devido ao aumento da adsorção dos pares fotogerados (elétrons-buracos) e dos contaminantes envolvidos^{67,117,140,146-149}.

Os íons lantanídeos (La³⁺¹⁵⁰⁻¹⁵², Ce³⁺¹⁵³⁻¹⁵⁵, Nd³⁺, Er³⁺, Pr³⁺, Gd³⁺ ou Sm³⁺¹⁵⁶) também são usados para melhorar atividade fotocatalítica, pois interagem com seu orbitais f, gerando complexos. Além disso, os íons lantanídeos podem melhorar a eficiência de separação dos pares elétron-buraco aprisionando os elétrons fotogerados^{150,156,157}.

Percebe-se que metais que dispõem de uma configuração eletrônica parcialmente preenchida (d⁵ e f⁷) são conhecidos por serem mais estáveis, e representam uma condição

especial em relação a dopagem. Principalmente Fe^{3+} , Ru^{3+} , Os^{3+} e Gd^{3+} . Quando estes íons metálicos capturam os elétrons isso faz que seu orbital seja preenchido perdendo sua estabilidade. Isso resulta na transferência de carga e em uma separação eficiente dos elétrons-buracos ¹⁵².

Belver e colaboradores.¹⁵⁸ sintetizaram fotocatalisadores W-TiO₂/argila. Foram empregadas diferentes concentrações de W⁶⁺ (0,5, 2 e 5 mol%). As medidas da atividade fotocatalítica mostraram que o catalisador de W-TiO₂/argila com 5% de W possuiu o melhor desempenho fotocatalítico para a decomposição de atrazina sob luz solar em comparação com TiO₂/argila não dopada.

Burgeth e Kisch¹⁵⁹ col. modificaram as fases rutilo e anatase e uma fase mista anatase /rutilo (P25) com íons de Pt²⁺ na concentração de 1,1 e 4 wt.% para a degradação e mineralização do 4-clorofenol com a luz visível. Os experimentos revelaram que 4,0% de Pt(IV)/ Anatase tem uma fotoatividade maior do que 1,1% de Pt (IV)/P25, TiO₂ puro(P25) e do que da fase de rutilo.

5.3.2 Dopagem com não metais

Segundo Lin e colaboradores¹⁶⁰, embora a dopagem por íons metálicos de TiO₂ seja capaz de modificar sua estrutura eletrônica e deslocar seu band gap para que possa absorver na região espectral do visível, a presença desses íons metálicos na rede provocam uma instabilidade térmica e podem gerar centros de recombinação adicionais, em particular, com o aumento do nível de dopagem.

O primeiro registro de dopagem não metálica em TiO₂ foi apresentado por Sato¹⁶¹ em 1986. A partir, de um hidróxido de titânio foi obtido compostos dopados com nitrogênio, N-TiO₂. O N-TiO₂ apresentou maior atividade fotocatalítica para oxidação de monóxido de carbono e etano quando comparado ao TiO₂ puro, com irradiação na região visível (434 nm).

Até aquele momento, pouco era relatado sobre o caso. Apenas em 2001, Asashi e col ¹⁶², relatou que o TiO₂ dopado com nitrogênio exibe maior absorção de luz visível e atividade fotocatalítica. Desde então, pesquisas se tornaram frequente sobre o assunto.

Nos últimos anos, um número crescente de trabalhos usando elementos não metálicos foram propostos, com o objetivo de modificar a estrutura eletrônica do TiO₂.

A dopagem usando não metais consiste principalmente em substituir o oxigênio da titânia por outros elementos com um raio atômico semelhante ao do átomo de O,

principalmente N, C, F, B e alguns outros¹⁴⁴. Entre eles, o nitrogênio atraiu muita atenção e tem sido amplamente estudado^{142,163}.

Dopantes não metálicos, surgem como uma alternativa eficaz, exemplos como: carbono (C), nitrogênio (N) e enxofre (S), podem ser mais apropriados para estender o espectro de absorção e incrementar a atividade fotocatalítica, porque os defeitos relacionados devem estar mais próximos da banda de valência.

Sobre a dopagem não metálica, temos três pontos importantes para serem destacados. i) Estreitamento do band gap; ii) Nível de energia de impureza¹⁶⁴; e iii) Vacâncias de oxigênio^{162,164,165}.

Asashi, e colaboradores¹⁶⁶, encontraram estados híbridos dos orbitais p do N e do O na fase de anatase do TiO₂ dopado com nitrogênio, suas energias estavam bem próximas e, portanto, o band gap do N-TiO₂ é reduzido, sendo capaz de absorver a luz visível.

Quando o átomo de oxigênio do dióxido de titânio é substituído por um átomo de nitrogênio, essa impureza gera níveis de energia acima da banda de valência. Ou seja, quando o semiconductor é irradiado com luz visível somente os elétrons no nível da impureza são excitados¹⁶⁴.

Estes fotocatalisadores estão bem elucidados e possuem algumas características muito similares: ambos são usados na degradação de vários poluentes^{49,84,167,168}, possuem band gap parecidos em torno de 3,2 eV e podem absorver luz UV em $\lambda < 387$ nm.

5.4 Sensibilização por Corantes

Sensibilização por corantes é um método eficaz para fazer com que o TiO₂ absorva também na região do visível. O mesmo, é relatado em diversos artigos para aplicações em células solares e produção de hidrogênio¹⁶⁹⁻¹⁷¹.

A sensibilização tem uma vantagem sobre as demais técnicas: a dopagem metálica provoca uma mudança nos orbitais d dos metais e podem modificar radicalmente o band-gap do TiO₂, que muitas vezes servem como centros de recombinação de carga para os transportadores de carga. Já a dopagem não metálica envolve tratamento térmico em altas temperaturas^{163,172} ou um longo período de tratamento hidrotérmico, ambos energeticamente desfavoráveis.

A fotosensibilização do TiO₂ por corantes, é preparada sob condição branda através da adsorção química ou física de compostos cromóforos. Desta forma, os

materiais sensibilizados são capazes de absorver radiação na região do visível.

A fotocatalise sensibilizada por corante começa com a absorção de luz visível pelo corante seguido da transferência de elétrons do corante excitado para a banda de condução de TiO_2 como dito anteriormente. Entretanto, a transferência de elétrons do corante excitado para dióxido de titânio normalmente depende da eficiência de adsorção de moléculas de corante e pode ser intensamente prejudicado pela competição e adsorção de outras espécies presentes no sistema.

Dado que, o principal mecanismo da fotosensibilização é fundamentado na absorção da luz visível para excitação um elétron do orbital molecular preenchido de mais alta energia até o orbital molecular não preenchido de mais baixa energia do corante.

Em seguida, a molécula do corante é excitada, transferindo elétrons da banda de condução de TiO_2 , que se converte em um radical positivo. A principal função do dióxido de titânio é como um intermediário para transferir elétrons do corante sensibilizado ao substrato existente na superfície TiO_2 , tanto que a banda de valência do dióxido de titânio mantém-se inalterada Figura 12.

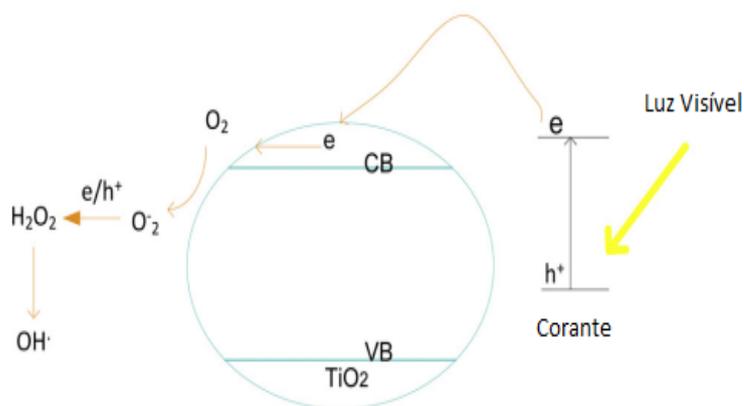


Figura 12: Mecanismo simplificado de sensibilização por corante induzida por luz visível. Adaptado de Zangeneh¹⁴⁴.

Os elétrons deslocam-se para a superfície do semiconductor onde são eliminados pelo oxigênio molecular e na sequência geram o radical superóxido. Uma vez, formadas as espécies radicalares as próximas reações conduzem à degradação do poluente.

Uma característica desejável é que as moléculas do cromóforo sejam adsorvidas e não reajam com a superfície do semiconductor. Entretanto, as moléculas do corante podem ser removidas facilmente da superfície de TiO_2 durante o processo fotocatalítico,

uma vez que, os corantes podem ser solúveis em água. Pode ocorrer mudança quando o valor de pH for alterado, o que resultaria na diminuição da sua atividade fotocatalítica¹⁷³.

Analisando que os contaminantes geralmente existem em grandes quantidades (ex: águas residuais), a fotossensibilização por corantes poderá ser um obstáculo em sustentar uma grande eficiência na transferência de elétrons.

6 Materiais e Métodos

6.1 Reagentes

As partículas de TiO_2 foram preparadas a partir de isopropóxido de titânio IV (Ti) - $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_4$ (Sigma-Aldrich), ácido cítrico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (AC) (Synth) e etileno glicol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (EG) (Synth). Como precursores dos dopantes foram usados o ácido fosfotúngstico (W) - $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Merck) e sulfato de zinco heptahidratado $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Zn) (FMaia). Ácido nítrico (p.a. Merck) foi adicionado ao meio reacional para evitar possíveis processos de hidrólise.

6.2 Síntese dos fotocatalisadores

Para a preparação dos fotocatalisadores TiO_2 , Zn-TiO_2 e W-TiO_2 , foi empregado o método Pechini¹⁷⁴. As partículas de TiO_2 foram preparadas a partir de isopropóxido de titânio IV (Ti), ácido cítrico (AC) e etileno glicol (EG). As soluções precursoras foram preparadas na razão molar Ti: AC: EG igual a 1:16:64 pelo aquecimento das misturas a 80°C sob agitação magnética durante 1 h. Os precursores dos íons dopantes utilizados foram (W) e (Zn), em concentrações variando entre 0,02 e 2,0 mol% para Zn e 0,02 e 20 mol% para W. Estes valores descrevem as razões molares dos íons com relação a quantidade de Ti^{4+} . As soluções precursoras obtidas foram submetidas a uma temperatura de 110°C durante 60 minutos para promover a polimerização entre AC e EG e em seguida foram calcinadas a 500°C ou 700°C . A Figura 13 mostra o fluxograma do processo de preparação dos fotocatalisadores.

Uma vez que as características dos catalisadores são fortemente dependentes do método de preparação, escolhemos utilizar o Método de Pechini¹⁷⁴. O método dos precursores poliméricos como também é chamado, é uma idealização de Pechini¹⁷⁴, que consiste em uma reação de polimerização, originando um poliéster com cátions incorporados em sua rede.

Este método envolve a formação de quelatos estáveis entre cátions mistos e um ácido α -hidroxi carboxílico, geralmente ácido cítrico. Quando um polihidroxiálcool, tal como etileno glicol, é adicionado à temperatura ambiente, esses quelatos reagem com o ácido para formar ésteres orgânicos e água como subproduto. A medida que a mistura é aquecida, ocorrerá a formação de um poliéster, resultando em sólido polimérico

esponjoso chamado de “puff”^{175,176}. Após o tratamento térmico à alta temperatura a matéria orgânica é eliminada resultando na formação do óxido.

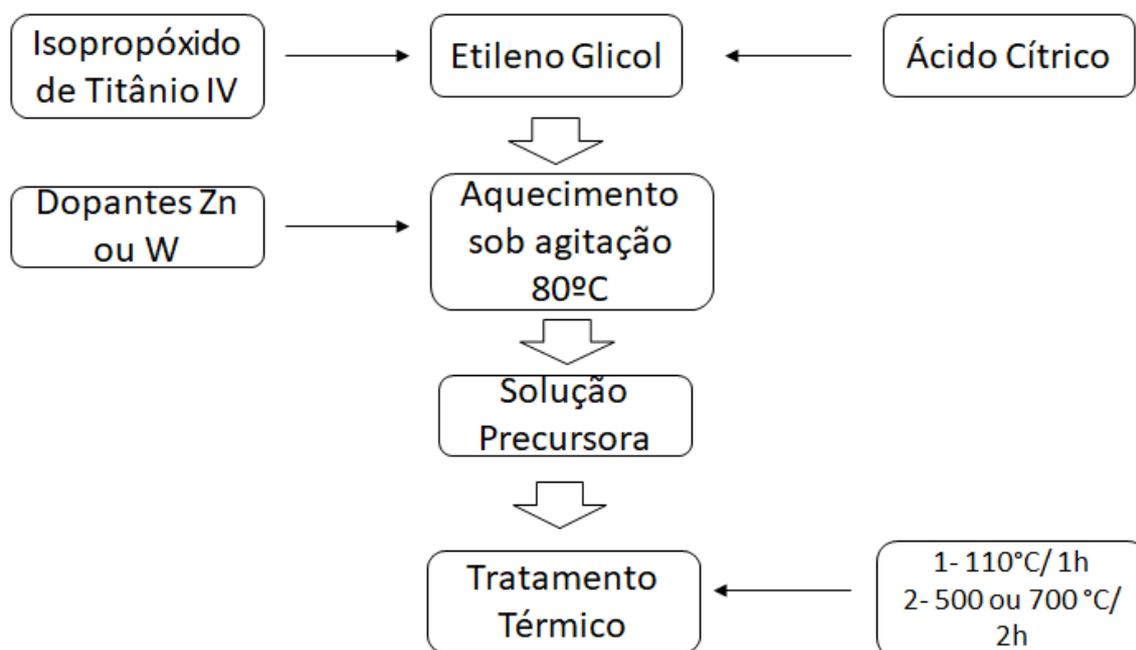


Figura 13: Preparação das amostras de TiO_2 dopada pelo método de Pechini.

Problemas quanto à heterogeneidade e estequiometria de óxidos que não são controlados via métodos convencionais são minimizados com o método de Pechini, uma vez que, os cátions encontram-se uniformemente distribuídos na rede polimérica preparada. A imobilização dos complexos metálicos em uma rede rígida de polímeros orgânicos reduz a segregação das partículas metálicas, garantindo homogeneidade de composição^{176,177}. Característica esta, que favorece o procedimento de dopagem a níveis moleculares, bem como a formação de fases mistas.

O método Pechini tem várias vantagens, por exemplo baixo custo, mistura homogênea ao nível molecular ou atômico, controle estequiométrico, temperatura de calcinação mais baixa e menor tempo de tratamento térmico.

Em função da alta homogeneidade na distribuição dos cátions na rede polimérico, este método mostra-se bastante adequado para os estudos de variação de concentração de outras espécies de metais adicionados aos catalisadores a base de TiO_2 . Neste trabalho, foi investigado o efeito da adição das espécies W^{6+} e Zn^{2+} sobre as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 .

Assim, o Método de Pechini foi empregado na preparação de amostras de TiO_2 com diferentes níveis de concentração de íons Zn^{2+} e W^{6+} . As condições específicas de

síntese de cada amostra preparada estão listadas nas Tabelas 9 e 10.

Tabela 9 – Fotocatalisadores produzidos e condições de síntese para o sistema Zn-TiO₂.

Amostra	Composição molar do precursor Ti:AC:EG	Concentração do dopante (mol %)	Temperatura de calcinação (°C)
TiO₂-T500	1:16:64	0	500
Z 0,02- T500	1:16:64	0,02	500
Zn 0,1- T500	1:16:64	0,1	500
Zn 0,5- T500	1:16:64	0,5	500
Zn 1,0- T500	1:16:64	1,0	500
Zn 2,0- T500	1:16:64	2,0	500
TiO₂-T700	1:16:64	0	700
Zn 0,02-700	1:16:64	0,02	700
Zn 0,1-T700	1:16:64	0,1	700
Zn 0,5-T700	1:16:64	0,5	700
Zn 1,0-T700	1:16:64	1,0	700
Zn 2,0-T700	1:16:64	2,0	700

Tabela 10 – Fotocatalisadores produzidos e condições de síntese para o sistema W-TiO₂.

Amostra	Composição molar do precursor Ti:AC:EG	Concentração do dopante (mol %)	Temperatura de calcinação (°C)
TiO₂-T500	1:16:64	0	500
W 0,02-T500	1:16:64	0,02	500
W 0,1- T500	1:16:64	0,1	500
W 0,5- T500	1:16:64	0,5	500
W 1,0- T500	1:16:64	1,0	500
W 2,0- T500	1:16:64	2,0	500
TiO₂- T700	1:16:64	0	700
W 0,02-700	1:16:64	0,02	700
W 0,1-T700	1:16:64	0,1	700
W 0,5-T700	1:16:64	0,5	700
W 1,0-T700	1:16:64	1,0	700
W 2,0-T700	1:16:64	2,0	700
W 10,0 T700	1:16:64	10,0	700
W 20,0 T700	1:16:64	20,0	700

7.3 Técnicas de Caracterização e Análise

7.3.1 Estudo fotocatalítico

Os estudos fotocatalíticos foram realizados com o corante modelo (azul de metileno) e o pesticida ATZ. Os estudos fotocatalíticos foram realizados em um reator de 50 mL termostaticado a 25 °C. Para os estudos com o composto modelo, utilizou-se 50 mg das amostras de TiO₂ e uma solução de azul de metileno na concentração de $2,0 \times 10^{-5}$ mol/L. Para a atrazina foi utilizado 200 mg dos fotocatalisadores de TiO₂ e uma solução de $1,84 \times 10^{-4}$ mol/L (equivalente a 2,00 mg/L de atrazina).

Em ambos os casos, as suspensões foram mantidas sob agitação, no escuro durante um tempo determinado de 30 minutos para o azul de metileno e 16 horas no caso da atrazina. Este procedimento foi adotado para estabelecer o equilíbrio de adsorção das espécies sobre a superfície das partículas do catalisador. Um conjunto de lâmpadas de LEDs de $\lambda = 365$ nm e irradiância de $1,0 \text{ mW/cm}^2$ foi usado como fonte de radiação UV. Alíquotas das suspensões foram coletadas de tempos em tempos, centrifugadas e analisadas por espectrofotometria uv-visível, no caso do azul de metileno e por cromatografia líquida no caso da atrazina.

7.3.2 Avaliação da atividade fotocatalítica

Para o teste fotocatalítico do composto modelo foi utilizada uma caixa reatora para evitar o efeito de radiações externas. O sistema fotocatalítico consistiu em um reator de vidro com camisa de termostatização, onde a temperatura era mantida a 25 °C com o auxílio de um banho termostático. Como fonte luminosa, foi utilizado um conjunto de nove lâmpadas de LED de comprimento de onda de 365 nm e irradiância de 1 mWcm^{-2} como demonstrado na Figura 14. 50 mg do catalisador foram deixados em suspensão em 50 mL de solução de azul de metileno.

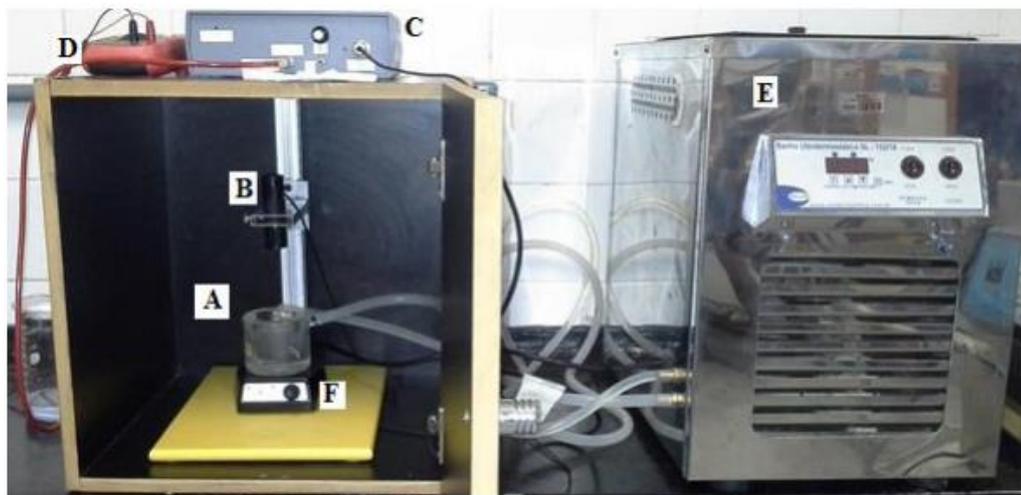


Figura 14: Sistema de reação. A= reator com camisa de termostatização, B= lâmpadas de LED ($\lambda=365$ nm), C= fonte de alimentação, D= multímetro, E= banho termostático, F= Agitador magnético.

Esta suspensão foi mantida sob agitação e no escuro por um período de 30 min para promover a adsorção do corante na superfície das nanopartículas. Somente então, iniciou-se o procedimento de irradiação. De tempos em tempos, uma alíquota da solução era coletada, centrifugada e então analisada em um espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu modelo UV1800).

Os processos fotocatalíticos foram avaliados segundo uma cinética de pseudo-primeira ordem (eq.14). A reatividade de cada fotocatalisador foi expressa em termos da constante de velocidade aparente da reação, k , determinada pela inclinação da curva de $\ln [A]$ em função do tempo.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A] \quad (14)$$

7.4 Procedimento Analítico

A determinação da Atrazina foi realizada em um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência-HPLC, composto de uma bomba série 200, válvula de amostragem, loop de 20 μL e um detector UV/VIS, Shimadzu (Japan). Para a separação cromatográfica foi utilizada uma coluna de fase reversa C18 (250 x 4,6 mm, 5 μm). A fase móvel utilizada para separação da atrazina foi a solução de 1,0 mol/L de acetato de amônio ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$) e acetonitrila (CH_3CN) em uma proporção de (65:35). Todas as soluções e a fase móvel foram filtradas a vácuo para retirar qualquer espécie contaminante particulada. A fase

móvel foi sonicada para retirar bolhas de ar.

A identificação foi realizada em modo gradiente, através dos tempos de retenção e espectros de absorção. A quantificação foi realizada por curva de padronização externa com 6 pontos através de um padrão de atrazina (Sigma-Aldrich) com um tempo de retenção de 6,1 min. As concentrações dos padrões para elaboração das curvas foram 0;05; 0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 10; 20; 50 e 100 mg/L.

Os produtos de decomposição da atrazina foram determinados em modo de eluição isocrático em meio de tampão acetato de amônio 2,5 mmol L⁻¹. A fase móvel foi constituída por 65% em solução de tampão acetato de amônio 2,5 mmol L⁻¹ e 35% em acetonitrila. As análises foram feitas a um fluxo de 1,0 mL min⁻¹ com injeção de 20 µL de amostra, tempo de retenção para atrazina (15,5 min), desetil-desisopropil-atrazina (DE-DIA) (4,7 min), desipropilatrazina (DIA)* (10,2 min), hidroxiatrazina (ATOH)* (10,6 min) e desetilatraxina (DEA) (12,14 min).

A curva analítica foi representada pela equação $A = (1763,3 \pm 28,2) C_{\text{atrazina}} + (12433,2 \pm 28,0)$, com A expresso em área e concentração de atrazina (C_{atrazina}) em mg L⁻¹, $R^2 = 0,99899$ e faixa linear estudada de 0,5 a 100 mg L⁻¹. O limite de detecção foi de 0,02 mg L⁻¹. Esse valor foi a menor quantidade de analito na amostra teste que pode ser verdadeiramente distinguida de zero. Os produtos de degradação estudados, Desetil-desisopropil-atrazina (DE-DIA), Desipropilatrazina (DIA), Hidroxiatrazina (ATOH) e Desetilatraxina (DEA) foram determinados de acordo com a metodologia desenvolvida por Zarpon, e colaboradores¹⁷⁸. Para obtenção das curvas analíticas, as médias obtidas para os padrões foram subtraídas da média dos valores obtidos para o branco. A absorbância foi monitorada com detector UV a 220 nm.

Todas as amostras que passaram pelo processo fotocatalítico foram filtradas em um filtro de seringa 0,45 µm (Chromafil Xtra 25 mm de diâmetro e 0,22 mm de diâmetro de poro) antes de serem injetadas no cromatógrafo.

7.5 Caracterização Estrutural (DRX)

Os fotocatalisadores obtidos foram caracterizados quanto as suas propriedades estruturais utilizando-se técnica de difração de raios-X (DRX). As medidas foram realizadas por um difratômetro Bruker D8 Advance e um Shimadzu XRD- 6000, com radiação incidente Cu α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$).

Foi utilizado o software General Structure Analysis System (GSAS) para analisar

e quantificar os difratogramas pelo método de refinamento de Rietveld^{179,180}. Além disso, realizou-se uma estimativa do tamanho médio do cristalito usando a equação de Scherrer⁷²:

$$D_s = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (15)$$

Onde, K é uma constante empírica (0,89), λ é o comprimento de onda da radiação Cu α (1,54 Å) e β a largura à meia altura do pico principal, sendo este corrigido através de um padrão externo de SiO₂.

As amostras também foram submetidas à determinação da área superficial através do método B.E.T. pelo tratamento da isoterma e adsorção de N₂. Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller desenvolveram a técnica de medição BET, que se tornou um procedimento padrão para a determinação da área superficial de materiais porosos¹⁸¹.

7.5.1 Caracterizações espectroscópicas

As medidas de reflectância difusa foram realizadas em espectrofotômetro CARY, modelo 5G, com acessório para reflectância difusa. Foram utilizados os padrões de 0 e 100% de transmitância (T). A aquisição de dados foi feita no módulo de reflectância, e o banda gap ótico (E_g) dos semicondutores foi estimado pelo método da primeira derivada.

7.6 Demanda química de oxigênio (DQO)

Após a oxidação da matéria orgânica presente, a DQO foi obtida diretamente (mg O₂/L) pela técnica de espectrofotometria fazendo o uso de uma curva de calibração. Estas foram analisadas no espectrofotômetro FEMTO 600 Plus.

8 Resultados e Discussão

O semicondutor TiO_2 é o material mais utilizado em processos fotocatalíticos, devido as suas propriedades já descritas anteriormente. Sabe-se que existe uma grande dependência da atividade fotocatalítica do óxido com suas características estruturais, morfológicas e superficiais. A depender do método de preparação e do tratamento térmico utilizado nos processos de síntese, pode-se obter matérias com diferentes fases, e misturas de fases, tamanhos de partículas e densidade de estados superficiais.

As reações que podem ocorrer na superfície do semicondutor TiO_2 são inúmeras e já foram discutidas anteriormente. No entanto, a atividade fotocatalítica de uma superfície semicondutora pode ser aprimorada de algumas maneiras: (a) ajustando-se as propriedades óticas dos materiais semicondutores, (b) promovendo a geração de mais grupos hidroxila superficiais (com a intenção de reduzir a recombinação das espécies fotogeradas) e (c) aumentando os sítios para adsorção superficial de moléculas (através do aumento da área superficial).

O fotocatalisador mais comum utilizado é o P25, um material particulado constituído pelas fases anatase e rutilo em uma proporção 80:20 destas A:R¹⁸². Sabe-se que as combinações de fases de diferentes polimorfos em geral, por efeitos sinérgicos podem levar a um acréscimo da atividade fotocatalítica em comparação as fases puras¹⁸³.

No entanto, para fases puras é geralmente aceito que a fase anatase exibe uma atividade fotocatalítica mais alta em comparação com o TiO_2 rutilo¹⁸⁴. Além disso, estudos mostram que não apenas os dois polimorfos possuem fotoatividade variável, mas diferenças de orientações cristalográficas em uma mesma fase do material podem exibir atividades diferentes^{185,186}. Apesar de estudos intensivos sobre TiO_2 e da vasta literatura a respeito, ainda não existe consenso quanto as diferenças sobre atividade fotocatalítica de diferentes polimorfos ou orientações de superfície.

A fase anatase possui um band gap maior que o E_g da fase rutilo. Embora essa propriedade diminua a faixa espectral de luz absorvida, a mesma pode elevar a banda de valência para níveis mais altos de energia em relação aos potenciais redox das moléculas adsorvidas¹⁸⁷.

As propriedades da superfície desempenham um papel fundamental na adsorção das moléculas e na transferência de carga para estas espécies. Com relação à orientação da superfície, entende-se que superfícies diferentes exibem diferentes band gap¹⁸⁸. A

densidade de sítios ativos varia para cada plano cristalino da partícula e, portanto, os planos preferenciais superficiais é que vão definir as características fotocatalíticas dos materiais. É importante ressaltar que estas características são fortemente dependentes do método de preparação do óxido.

Logo, as propriedades da superfície não podem ser apenas definidas como dependentes do polimorfo, mas podem diferir amplamente para o mesmo material se diferentes orientações ou reconstruções da superfície existirem.

As propriedades da superfície podem ser subdivididas em: i) efeitos químicos, por exemplo, controle na adsorção de moléculas ou ii) estrutura eletrônica da superfície, que pode remover estados induzidos criados por defeitos eletrônicos ou adsorvidos (por exemplo, grupos OH) que podem ser cruciais para captura e separação de carga na superfície¹⁸⁹.

Outra questão existente é a posição relativa da base da banda de condução das fases rutilo e anatase que ainda gera dúvidas. Fala-se que a banda de condução da anatase é mais alta do que a do rutilo, no entanto, alguns autores sugerem que a base da banda de condução da anatase é inferior à da fase rutilo¹⁸³. Outra possibilidade seria que a fase anatase exibe um band gap indireto menor que o seu band gap direto. Por outro lado, a fase rutilo possui valores de band gap direto e indireto bem semelhantes.

Semicondutores com band gap indireto geralmente exibem uma vida útil mais longa para o transportador de carga em comparação com semicondutores de band gap direto. Conseqüentemente, o par elétron-buraco na fase anatase participaria mais efetivamente nas reações da superfície quando das ao rutilo¹⁹⁰. Já é praticamente consenso entre os autores de que fotoativades superiores podem ser obtidas com amostras que contém uma proporção mínima entre anatase e rutilo^{116,191}. Isso devido a formação de hetero-junções que melhoram a separação entre os portadores de carga, evitando o processo de recombinação do par e^-/h^+ .

Na seqüência, serão apresentados os estudos de fotocatalise para estas amostras empregando-se um composto modelo, a caracterização física dos fotocatalisadores, a correlação estrutura-propriedades e posteriormente os estudos de aplicação dos fotocatalisadores produzidos com maior atividade ao composto problema, a atrazina.

8.1 Estudos fotocatalíticos com azul de metileno

Os estudos fotocatalíticos preliminares das amostras sintetizadas foram realizados com o corante modelo azul de metileno. O azul de metileno (Figura 15) faz parte da classe das fenotiazinas. É orgânico, aromático, heterocíclico, solúvel em água e álcool. É um corante com baixa toxicidade, que absorve na região espectral do UV-visível ($\lambda_{\text{máx}} = 664$ nm em água) ¹⁹².

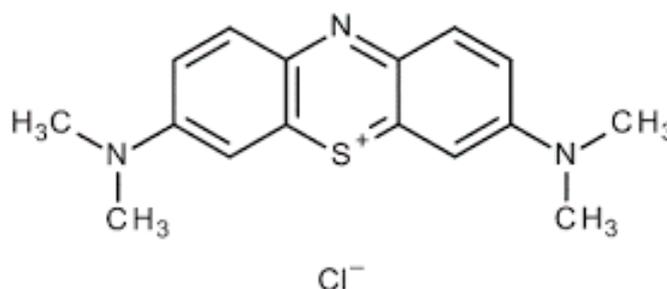


Figura 15: Estrutura química do azul de metileno.

Com estes requisitos pode-se analisar a atividade fotocatalítica do composto modelo empregando-se o método espectrofotométrico. A Figura 16 registra a ação do fotocatalisador TiO_2 puro sintetizado a 700°C durante diferentes tempos de irradiação sobre uma solução de azul de metileno $2,0 \times 10^{-5}$ mol/L.

O espectro do azul de metileno apresenta cinco bandas de absorção entre 200 e 800 nm. As principais bandas de absorção aparecem em 664 nm (λ_{max}), e outras duas bandas de menor intensidade em 293 nm e 245 nm. A banda de maior absorbância é característica do corante azul de metileno e está associado à conjugação do N com os anéis aromáticos. Portanto, a intensidade desta absorção em função do tempo de irradiação foi utilizada como parâmetro para monitorar a fotoreatividade dos catalisadores. Como a absorbância da solução é uma função linear em relação a concentração, de acordo com a lei de Lambert-Beer, foi possível se determinar a constante de velocidade aparente da reação (k) empregando-se a Equação 14, considerando uma cinética de pseudo-primeira ordem, conforme descrito na seção anterior.

A atividade fotocatalítica dos materiais produzidos foi estudada sob condição de temperatura constante ($T = 25^\circ\text{C}$). As amostras foram analisadas durante um período de 60 min e com retiradas de alíquotas em intervalos de 10 min. Como pode ser observado

na Figura 16, as intensidades das bandas (664, 292 e 245 nm) diminuem gradualmente durante a fotoirradiação. Para o corante azul de metileno, a análise fotocatalítica mostrou que todos os fotocatalisadores produzidos promoveram a descoloração da solução do corante modelo quando as suspensões foram submetidas à irradiação UV.

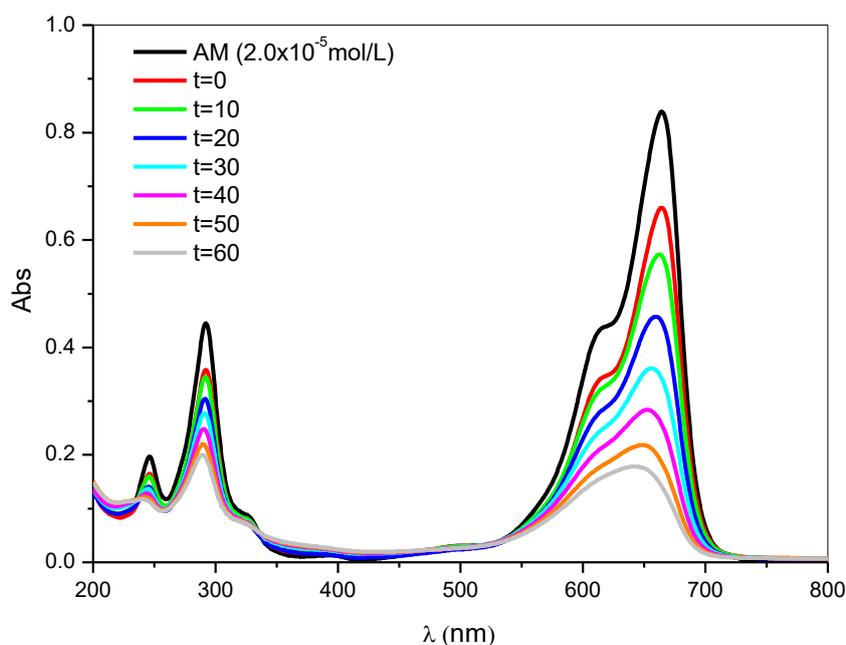


Figura 16: Espectros de absorção UV-Vis do azul de metileno após diferentes tempos (em minutos) de irradiação UV em presença da amostra TiO₂-T700.

A partir dos valores de absorvância máxima obtidos dos espectros, foram construídas as curvas de concentração (C_i/C_0) em função do tempo de irradiação (Figura 17). Na mesma figura são apresentados os resultados referentes as amostras de TiO₂ contendo Zn. É observado que os fotocatalisadores Zn 0,02-T700 e Zn 0,1-T700, proporcionaram os melhores resultados quando comparadas com as demais. De um modo geral, nota-se que as amostras tratadas a 700°C apresentaram maior efetividade no processo fotocatalítico quando comparadas as amostras preparadas a 500°C, com exceção daquelas amostras preparadas com maior concentração de Zn²⁺. Como pode-se observar, nas melhores situações essas amostras foram capazes de diminuir a concentração do corante em 50% em tempos de irradiação da ordem de 18 min.

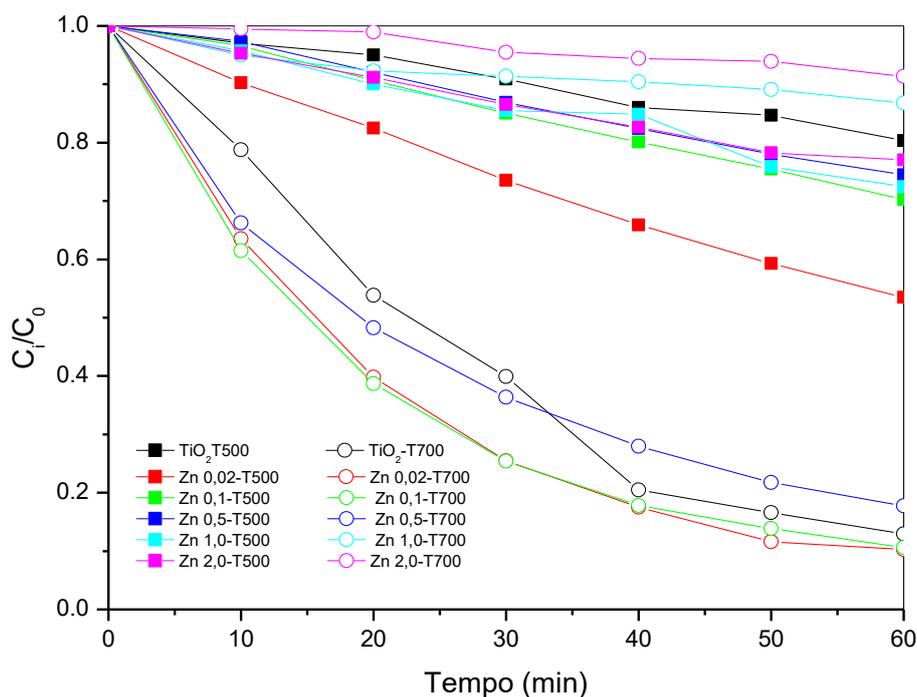


Figura 17: Curvas de descoloração do azul de metileno em função do tempo em suspensões de amostras de TiO₂ contendo Zn²⁺.

A Tabela 11, apresenta os parâmetros cinéticos para as diferentes amostras caracterizadas pela constante de velocidade aparente, k , e tempo de meia vida, $t_{1/2}$. Com estes dados pode-se discutir mais detalhadamente os resultados fotocatalíticos.

A reação de degradação do azul de metileno com o TiO₂ contendo Zn²⁺ sob irradiação UV foi monitorada durante 60 min. As melhores atividades catalíticas foram constatadas para as amostras de Zn0,02-T700 e Zn0,1-T700, que degradaram aproximadamente 90% do azul de metileno ao final de 60 min. Como pode ser observado essas amostras apresentaram melhores resultados que a amostra pura preparada sob as mesmas condições, isso demonstra a influência e eficiência na incorporação dos íons Zn²⁺ ao sistema. Para concentrações maiores de Zn²⁺ (1,0 e 2,0%) nas amostras tratadas a 700 °C, observou-se, entretanto, um decréscimo no valor de k .

Com relação às amostras tratadas 500 °C, todas as amostras dopadas obtiveram desempenho melhor do que o da amostra pura tratada à mesma temperatura.

Tabela 11 - valores de k e $t_{1/2}$ obtidos da irradiação UV para a fotooxidação do azul de metileno com amostras do sistema Zn-TiO₂

Amostra	k (min⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)
TiO₂-T 500	$4,30 \times 10^{-3}$	161
Zn 0,02- T 500	$1,05 \times 10^{-2}$	66,0
Zn 0,1- T 500	$5,90 \times 10^{-3}$	117
Zn 0,5- T 500	$5,14 \times 10^{-3}$	135
Zn 1,0- T 500	$6,00 \times 10^{-3}$	116
Zn 2,0- T 500	$5,60 \times 10^{-3}$	124
TiO₂-T 700	$2,27 \times 10^{-2}$	19,2
Zn 0,02-T 700	$3,94 \times 10^{-2}$	17,6
Zn 0,1-T 700	$3,74 \times 10^{-2}$	18,5
Zn 0,5-T 700	$2,84 \times 10^{-2}$	24,4
Zn 1,0-T 700	$2,50 \times 10^{-3}$	277
Zn 2,0-T 700	$1,70 \times 10^{-3}$	408

Comparando as amostras preparadas nas duas temperaturas, observou-se que as amostras tratadas a 700 °C propiciaram melhores resultados em relação as amostras tratadas a 500 °C. Isso pode ser explicado com base nas análises microestruturais que serão apresentadas posteriormente.

Em outros trabalhos na literatura foi verificado, que quando o Ti é dopado com Zn a sua fotoatividade tem uma melhora significativa. Tariq e colaboradores¹⁹³ produziram filmes de TiO₂ pelo método sol-gel tratados a temperatura de 450 °C e concluíram que o TiO₂ puro apresentou uma eficiência baixa na degradação do azul de metileno quando comparada com TiO₂ dopadas, neste caso com: Ag, Sn e Zn.

Os autores observaram que, embora o nível de dopante (3-5%) não tenha influenciado fortemente o valor da constante de velocidade para as soluções submetidas aos filmes dopados com Ag ou Sn, o mesmo não ocorreu quando dióxido de titânio foi dopado com Zn¹⁹³. Os autores verificaram que os valores de k , foram maximizados em mais de 2 vezes quando comparado ao material puro (filme de TiO₂ puro $k= 1,80 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) contra o filme T-Zn5, $k= 4,30 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Em outro exemplo, Nair e col.¹⁹⁴ verificaram que a oxidação do azul de metileno na presença de semicondutores de TiO₂ dopados com Zn aumentou o valor da constante k em torno de 76% apenas com 1 mol% de Zn para amostra preparada pelo método sol-gel tratada a temperatura de 500 °C. Estes trabalhos evidenciam que a dopagem com

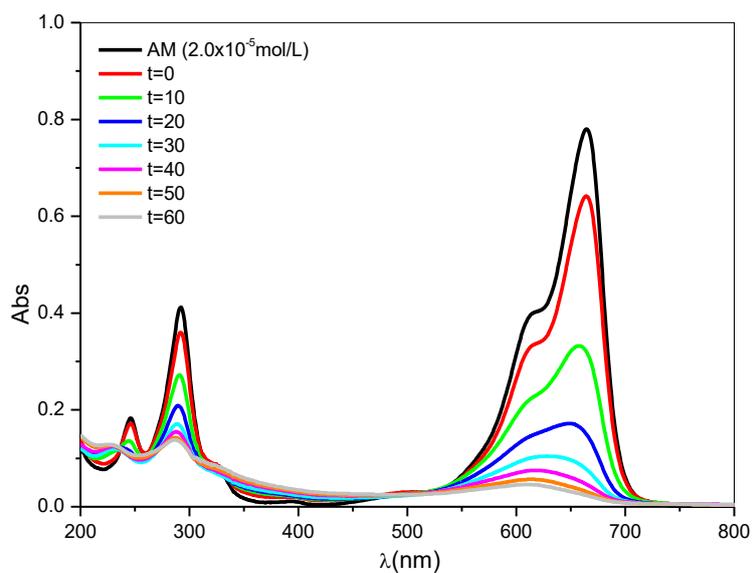
Zn para o TiO₂, independentemente do método de preparação, tempo de calcinação e conformação física apresentada pela titânia (pó ou filme), resulta em efeitos positivos na atividade fotocatalítica deste óxido (TiO₂).

Cabe ressaltar, entretanto, que neste trabalho foi obtido um aumento bastante expressivo da constante de velocidade quando se compara as amostras preparadas a 500 °C. Embora este não tenha sido o melhor resultado com amostras contendo Zn²⁺, foi obtido um aumento de uma ordem de grandeza no caso da amostra dopada com baixa concentração de Zn²⁺ (0,02 mol%) tratada a mais baixa temperatura, demonstrando desta forma a versatilidade do método empregado na preparação de nossas amostras, o que permitiu controlar os efeitos da inserção do dopante sobre as propriedades do material, tanto pelo nível de concentração do dopante quanto pela temperatura de preparação da amostra.

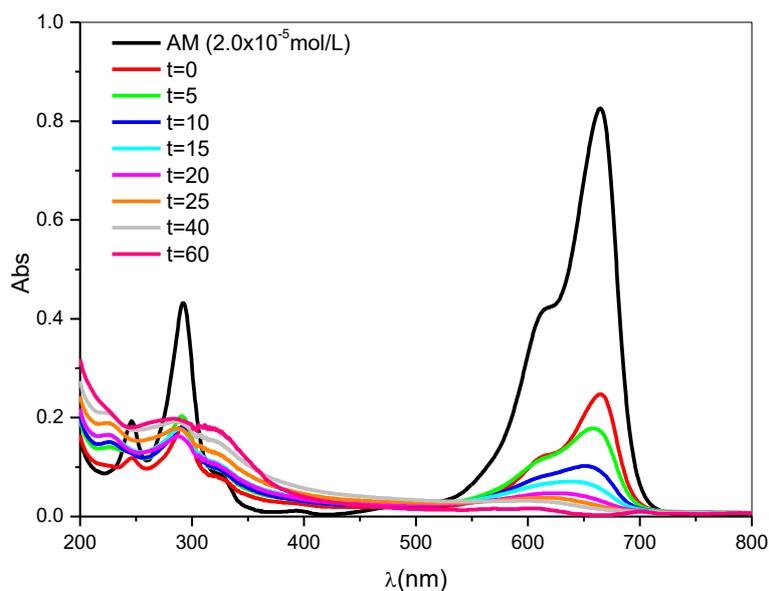
Existe uma literatura bem ampla no que diz respeito a degradação de corantes principalmente o utilizado neste trabalho, usando TiO₂ com inúmeros metais dopantes: Pd¹⁹⁵, V¹⁶⁰, Pt¹⁹⁶, N¹⁶², entre outros.

Similarmente, foi realizado também o estudo fotocatalítico do corante azul de metileno frente às amostras contendo íons W⁶⁺. Novamente foi observada a descoloração da solução com o emprego de todos os fotocatalisadores deste conjunto de amostras. As intensidades das bandas (664, 292 e 245 nm) diminuíram gradualmente durante a fotoirradiação, como mostrado na Figura 18a, que contém os espectros da reação empregando-se o catalisador W0,02-T700. À exceção do comportamento de todas as outras amostras avaliadas, a amostra W1,0-T700 apresentou uma mudança no perfil da variação da intensidade das bandas.

Como pode-se observar (Figura 18b) as proporções relativas das bandas na região entre 245-292 nm aumentou com o tempo de irradiação. Isso indica uma possível alteração do mecanismo da reação que leva à descoloração da solução do azul de metileno.



(a)



(b)

Figura 18: Espectros de absorção UV-Vis após diferentes tempos de irradiação UV em presença das amostras a) W0,5T700 e b) W1,0-T700

A partir dos valores de absorvância máxima obtidos dos espectros, foram construídas as curvas de concentração (C_i/C_o) em função do tempo de irradiação para as amostras contendo W Figura 19.

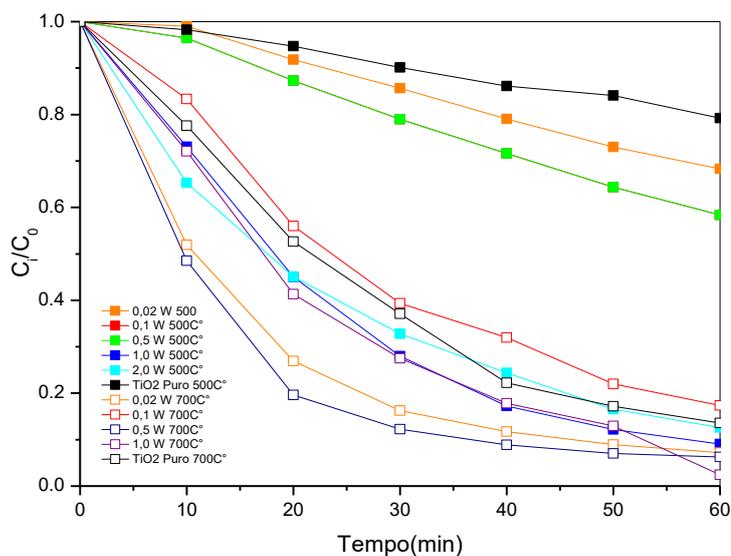


Figura 19: Curvas de degradação fotocatalítica do azul de metileno em suspensões de amostras de TiO_2 contendo W.

Para este conjunto de amostras contendo íons W^{6+} tratadas a 500°C e 700°C , apresentaram maior fotoatividade catalítica quando comparadas às substâncias puras ($\text{TiO}_2\text{-T500}$ e $\text{TiO}_2\text{-T700}$). Essa reatividade fica evidente com base nos valores das constantes de velocidade da reação, k , e o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) mostrados na Tabela 12. No geral o aumento da temperatura favoreceu a obtenção de fotocatalisadores com melhor desempenho. A reação de descoloração do azul de metileno com o TiO_2 contendo W sob irradiação UV também foi monitorado durante 60 min. A amostra W 1,0-T700 degradou quase completamente o azul de metileno dentro do tempo estabelecido (Figura 19). Entretanto, as amostras W0,02-T700 e W0,5-T700, apresentaram valores próximos ao da amostra de maior fotoatividade.

Tabela 12 - valores de k e $t_{1/2}$ obtidos da irradiação UV para a fotooxidação do azul de metileno com amostras do sistema W-TiO₂

Amostra	k (min⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)
TiO₂-T500	$4,30 \times 10^{-3}$	161,0
W 0,02-T500	$6,86 \times 10^{-3}$	101,0
W 0,1-T500	$9,36 \times 10^{-3}$	74,0
W 0,5-T500	$2,41 \times 10^{-2}$	28,7
W 1,0-T500	$4,20 \times 10^{-2}$	16,5
W 2,0-T500	$3,42 \times 10^{-2}$	20,3
TiO₂-T700	$2,27 \times 10^{-2}$	19,2
W 0,02-T700	$4,37 \times 10^{-2}$	15,8
W 0,1-T700	$3,89 \times 10^{-2}$	18,2
W 0,5-T700	$4,62 \times 10^{-2}$	15,0
W 1,0-T700	$6,15 \times 10^{-2}$	11,3
W 2,0-T700	*	*

* Análise não realizada devido à alta atividade da amostra.

Dentre as amostras tratadas a 500°C, W1,0-T500 e W2,0-T500, apresentaram uma constante de velocidade superior ao k da amostra pura tratada a 700 °C. No caso específico W1,0-T700, inicialmente foi observada uma elevada capacidade de adsorção do corante modelo sobre o fotocatalisador como mostrado na Figura 18b, bem como o melhor resultado em termos de velocidade de reação. Song et al.¹⁹⁷ também observou que a amostra de TiO₂ contendo 1,0 % em mol de W calcinadas a 500 °C, preparada via sol-gel apresentou comportamento similar frente ao azul de metileno.

Quando comparadas as amostras dos dois sistemas Zn-TiO₂ e W-TiO₂ observou-se que os resultados são relativamente melhores quando adicionou-se W⁶⁺ à síntese. E este efeito foi mais significativo para as amostras tratadas a 500 °C.

A amostra W2,0-T700 mostrou-se ainda mais efetiva na descoloração da solução de azul de metileno. Mesmo estando no escuro durante a etapa de adsorção a solução perdeu sua coloração. Devido a este fato, se tornou impossível acompanhar a cinética utilizando a metodologia padronizada para as outras amostras. A Figura 20 mostra os espectros da solução de partida do azul de metileno e da solução após 3 minutos na presença do fotocatalisador W 2,0-T700, com o experimento realizado no escuro.

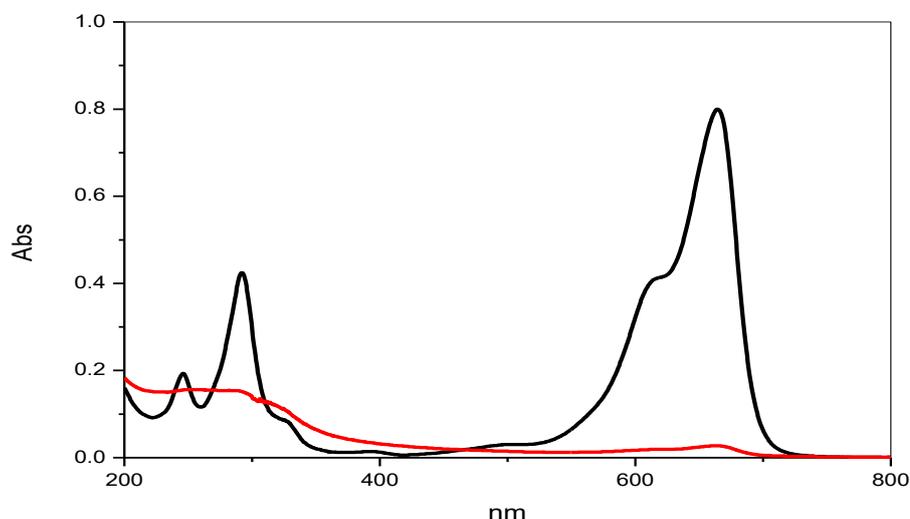


Figura 20: Espectros de absorção UV-Vis da solução de azul de metileno (—) antes e (—) após 3 min no escuro na presença da amostra W2,0-T700.

O comportamento desta amostra indicou a necessidade de preparar catalisadores com quantidades ainda maiores de W^{6+} na síntese. Amostras contendo 10 e 20 % em mol de W^{6+} apresentaram atividade catalítica igualmente altas como a da amostra W2,0-T700. Comportamento similar a este já havia sido reportado por Rosario et al.^{67,117} para a fotodegradação de um azo-corante (alaranjado de metila) com amostras de TiO_2 decoradas com Pt preparadas também pelo método de Pechini.

Atualmente, a dopagem em semicondutores de TiO_2 ganhou muita atenção devido ao controle na concentração de dopante e na fabricação de fotocatalisadores eficientes e econômicos, a fim de facilitar as questões ambientais globais. Existem muitas publicações relatando o estudo comparativo sobre fotodegradação fotocatalítica do azul de metileno ou utilizando o mesmo como composto modelo, pois possui uma estrutura orgânica semelhante à de alguns poluentes como, por exemplo, a atrazina.

A Tabela 13 mostra a importância e a grande diversidade de estudos envolvendo o efeito da dopagem com íons metálicos no TiO_2 na reação de descoloração² do azul de metileno. O grande número de trabalhos, empregando diferentes técnicas demonstra a pluralidade dos diferentes efeitos que podem ser observados como resultado da adição

² fotodegradação, descoloração, degradação são colocados como sinônimos nos trabalhos de fotocatalise. a depender do autor e do trabalho realizado esses termos diferem um pouco.

desses dopantes.

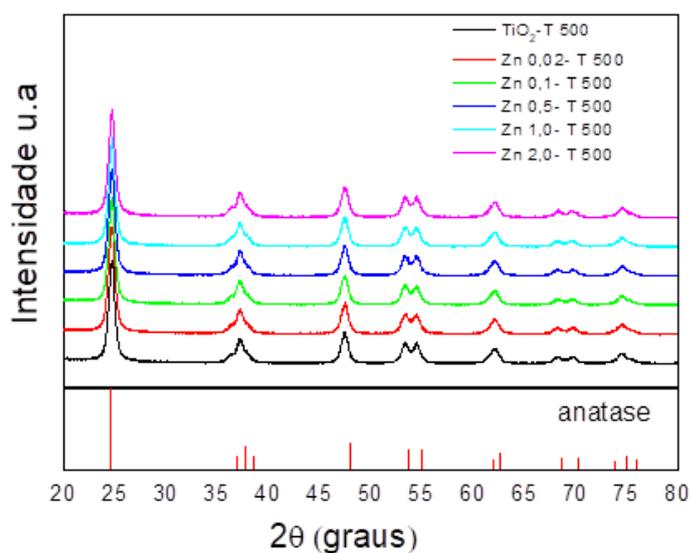
Tabela 13 - Trabalhos relacionados ao uso de azul de metileno utilizando o semicondutor TiO₂ dopados com algumas impurezas, método de preparação, e sua aplicação.

M-TiO₂	Método de Preparo	Aplicação	Referência Bibliográfica
Fe	1. Sol-gel	1. Fotodegradação de azul de metileno	1. 198
	2. Sol-gel	2. Descoloração do azul de metileno	2. 199
Al	1. Sol-gel	1. Decomposição do azul de metileno	1. 200
Cd	1. Sol-gel	1. Fotodegradação de azul de metileno	1. 193
Ce	1. Sol-gel	1. Fotodegradação do azul de metileno	1. 201
	2. Sol-gel	2. Fotodegradação do azul de metileno	2. 198
V	1. Sol-gel	1. Tratamento de águas residuais	1. 202
Cu	1. Sol-gel	1. Tratamento de águas residuais	1. 203
	2. Sol-gel	2. Degradação de azul de metileno	
Sb	1. Sol-Gel	1. Fotodegradação de azul de metileno	1. 198
Zn	1. Anodização eletroquímica	1. Fotodegradação de azul de metileno	1. 204
	2. Sol-gel	2. Tratamento de águas residuais	2. 205
	3. Sol-gel	3. Fotodegradação de azul de metileno	3. 198
	4. Sol-gel	4. Fotodegradação de azul de metileno	4. 194
	5. Sol-gel	5. Fotodegradação de azul de metileno	5. 193
Pb	1. Sol-gel	1. Tratamento de águas residuais	1. 205
Ru	1. Síntese One-pot	1. Fotodegradação do azul de metileno	1. 206
	2. Decomposição hidrotérmica	2. Degradação de azul de metileno	2. 207
Ag	1. Método via analitos glicosídicos	1. Fotodegradação de azul de metileno	1. 208
	2. Sol-gel	2. Degradação de azul de metileno	2. 193
Zr	1. Sol-gel	1. Fotodegradação de azul de metileno	1. 198
W	1. Método Solvotérmico	1. Fotodegradação de azul de metileno	1. 209
	2. Sol-gel	2. Decomposição de poluentes	2. 210
	3. Sol-gel	3. Degradação de azul de metileno	3. 211
	4. Síntese hidrotérmica	4. Degradação de poluentes	4. 212
	5. Síntese hidrotérmica	5. Fotodegradação de azul de metileno	5. 213
	6. Sol-gel	6. Fotodegradação de azul de metileno	6. 214

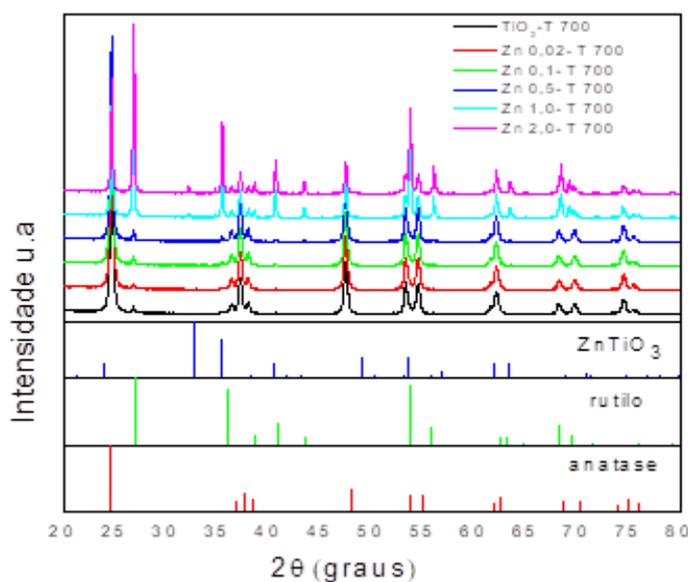
8.2 Caracterizações físicas das amostras de Zn-TiO₂ e W-TiO₂

Nas Figuras 21a e 21b são mostrados os difratogramas de raios-X das amostras contendo Zn tratadas a 500 e 700°C.

As amostras de TiO₂ contendo Zn tratadas a 500°C apresentaram formação preferencial da fase anatase (ICSD-009853) (Figura 21a) picos referentes a fase rutilo não foram observados. Por outro lado, para as amostras sintetizadas a 700°C (Figura 21b), picos referentes as fases anatase e rutilo (ICSD-039168) foram encontrados em todas amostras. No caso das amostras contendo maior percentual de Zn²⁺ (Zn1,0-T700 e Zn2,0-T700), foi observado maior proporção da fase de rutilo em relação a anatase. Pode-se afirmar, que este efeito só ocorre para as amostras tratadas em temperaturas mais altas.



(a)



(b)

Figura 21: Difratogramas de raios-X dos pós de Zn-TiO₂ preparados a (a) 500°C e (b) 700°C.

Para as amostras sintetizadas e tratadas a 500 °C a presença dos íons Zn²⁺ não induziu a conversão da fase anatase em rutilo. Adicionalmente uma terceira fase identificada como titanato de zinco, ZnTiO₃ (ICSD -022382) foi detectada nas amostras Zn 1,0-T700 e Zn 2,0-T700. Tanto a maior quantidade de fase rutilo, quanto a presença da fase de titanato de zinco, podem explicar a baixa atividade catalítica destas amostras, uma vez que, que a fase anatase possui maior atividade fotocatalítica⁷, bem como, esta terceira fase pode de alguma forma também prejudicar a atividade fotocatalítica das partículas.

O efeito de dopagem do Zn²⁺ na rede TiO₂ apresentou certas características específicas. Uma vez que, o raio iônico de Zn²⁺ (71 pm) é maior que o de Ti⁴⁺ (60,5 pm)^{37,215} uma substituição de sítios Ti⁴⁺ por íons Zn²⁺ deve provocar um estresse na rede, ocorrendo uma distorção da mesma.

Isto foi observado na análise dos parâmetros de rede mostrados na Figura 22. para o grupo de amostras tratadas a 500 °C. As fases anatase e rutilo do TiO₂ têm estrutura tetragonal, e, portanto, $a=b \neq c$.

Para os valores de mais baixa concentração de dopante, observou-se uma maior variação dos parâmetros a,b e c e a medida em que a quantidade de dopante na síntese aumenta foi constatada uma tendência ao retorno dos parâmetros de rede aos valores

iniciais da amostra pura, indicando uma possível relaxação da rede que deve ser promovida com a expulsão dos íons de Zn^{2+} da rede.

Apesar desta observação, não foi possível detectar a presença de qualquer outra fase segregada nos difratogramas das amostras tratadas a $500^{\circ}C$. Por outro lado, observou-se que para as amostras tratadas a mais alta temperatura, o aumento da concentração de Zn^{2+} induziu a conversão parcial da fase anatase em rutilo. O excesso desses íons na rede, por sua vez, resultou na segregação de uma fase de titanato de zinco, o que foi demonstrado com as amostras Zn1,0-T 700 e Zn2,0-T 700.

A quantificação das fases foi feita pelo Método de Refinamento de Rietveld e os resultados são apresentados na Tabela 14 juntamente com os valores de tamanho médio de cristalito (D_S), calculado pela equação de Scherrer, e outras caracterizações efetuadas. Foram utilizados os seguintes padrões-DRX para caracterização das amostras: fase anatase (ICSD 009853), fase rutilo (ICSD 039168) e fase $ZnTiO_3$ cúbica (ICSD 022382).

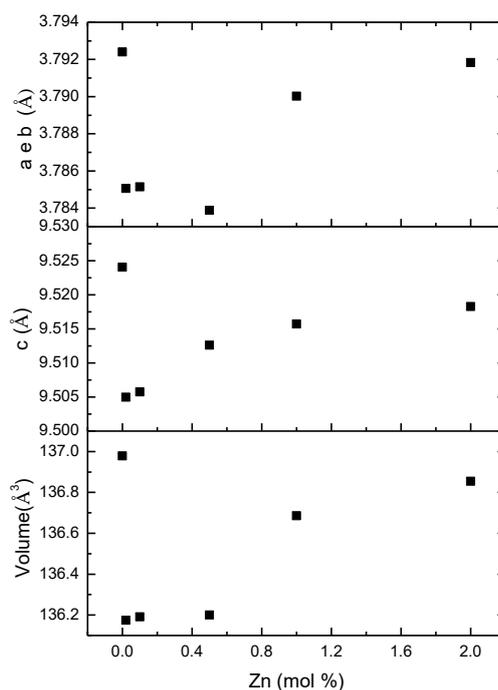


Figura 22 - Parâmetros de rede da fase anatase em função da quantidade nominal de Zn^{2+} .

Na comparação entre as amostras puras, o aumento da temperatura proporcionou o aumento da cristalinidade, o aumento do tamanho médio de cristalito, bem como favoreceu a formação da fase rutilo. O aumento cristalinidade do óxido está relacionado

ao aumento da temperatura e, por consequência, têm-se o crescimento dos cristais.

Tabela 14 - Parâmetros quantificados: percentual das fases, tamanho médio de cristalito (D_s), área superficial específica (S_{BET}) e band gap ótico (E_g).

Amostra	%fase			D_s (nm)			S_{BET} (m^2/g)	Band Gap (eV)
	Anatase	Rutilo	ZnTiO ₃	Anatase	Rutilo	ZnTiO ₃		
TiO₂-T500	100	-	-	11,6	-	-	88	3,23
Z 0,02- T500	100	-	-	10,4	-	-	94	3,20
Zn 0,1- T500	100	-	-	10,4	-	-	90	3,18
Zn 0,5- T500	100	-	-	11,4	-	-	92	3,23
Zn 1,0- T500	100	-	-	11,3	-	-	90	3,21
Zn 2,0- T500	100	-	-	11,6	-	-	80	3,20
TiO₂-T700	96	3,6	-	24,9	31,6	-	38	3,16
Zn 0,02-700	96,9	3,10	-	24,9	34,8	-	38	3,14
Zn 0,1-T700	96,0	4,00	-	25,8	43,2	-	37	3,12
Zn 0,5-T700	94,6	5,40	-	26,7	41,9	-	26	3,08
Zn 1,0-T700	71,6	28,3	NC	28,4	35,5	NC	10	3,03
Zn 2,0-T700	26,0	73,3	0,6	31,5	37,5	38,0	7	3,04

* NC-não calculado

Embora este aumento do tamanho de cristalito possa resultar em uma diminuição de área do catalisador, é consenso entre vários autores de que temperaturas mais elevadas de síntese, devem levar a uma redução no número de defeitos de rede e, por consequência devem resultar em uma diminuição da velocidade de recombinação do par $e^-/h^{+169,216,217}$.

Na Tabela 14, são apresentados também os dados de área superficial obtidos por isotermas de adsorção de nitrogênio (S_{BET}). Os maiores valores encontrados de área superficial foram entre 80 e 94 m^2/g obtidos para as amostras tratadas a 500 °C. Ao comparar estas amostras pura e dopadas, com exceção da amostra contendo 2,0 mol% de Zn²⁺ todas as demais, apresentaram maior área superficial do que a amostra sem dopante. Entretanto, não foi observado uma variação significativa da área superficial.

Para as amostras tratadas a 700°C os maiores valores encontrados de área superficial foram da ordem 38 m^2/g . O aumento da quantidade de Zn levou à diminuição da área superficial. Este resultado, pode ser explicado por três fatores: pelo aumento do tamanho cristalito das fases de titânia, pelo aumento da quantidade de fase rutilo (mais compacta) presente, que é induzida pela presença dos íons Zn²⁺ e também pela presença da terceira fase observada do titanato de zinco presente nas amostras Zn 1,0T700 e Zn 2,0T700. Essa terceira fase poderia estar dispersa com a fases da titânia e consequentemente recobrando seus sítios de adsorção.

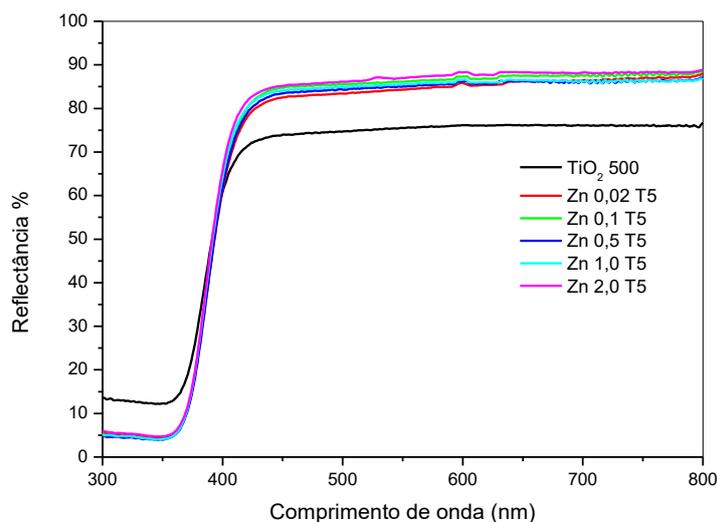
Correlacionando os dados pode-se observar, que as amostras com maior fotoatividade não foram aquelas com maiores valores de áreas superficiais. As amostras

de maiores áreas superficiais são aquelas tratadas a 500 °C apresentando somente a fase anatase, que é a fase mais fotoativa. Entretanto, sabe-se que pequenas quantidades de fase rutilo formam hetero-junções que promovem a separação dos portadores de carga, evitando o processo de recombinação⁴⁶. Isso explica, porque as amostras com maior atividade fotocatalítica são aquelas que possuem em sua composição em torno de 3-4% de fase rutilo.

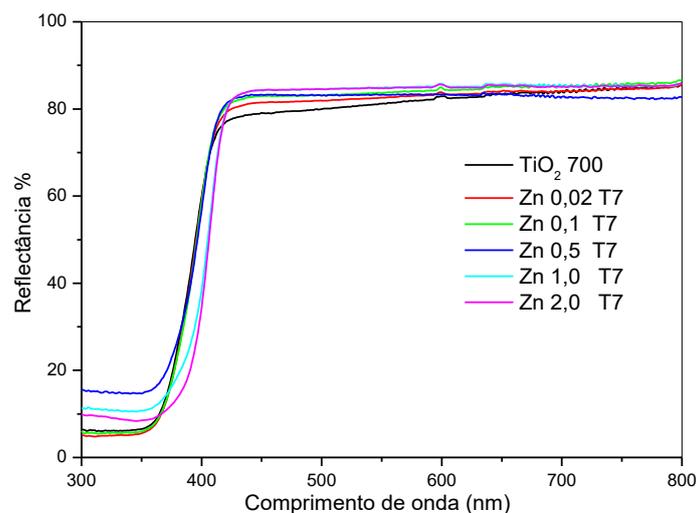
Nair e col.²¹⁸ demonstraram que, amostras de TiO₂ dopadas com zinco com diferentes percentuais, obtidas pelo método sol-gel e calcinadas por 5 horas a 500°C, não apresentaram fase segregada de Zn²⁺ e proporcionaram área superficial de 54,0 m²/g para TiO₂-pura, 46,7 m²/g para 1 mol % de Zn, 59,8 m²/g para 2 mol% de Zn, 70,1 m²/g para 5 mol% de Zn e 68,6 m²/g para 10 mol% de Zn. Esses valores encontrados foram relativamente menores do que os obtidos com as amostras tratadas na mesma temperatura deste trabalho.

As propriedades óticas dos semicondutores sintetizados foram estudadas por refletância difusa na faixa de comprimento de onda de 300 a 800 nm, como apresentado na Figura 23.

Todas as amostras exibiram alta absorbância na região UV. Com o aumento do comprimento de onda a absorbância diminui. Acima de 400 nm, a reflectância nos semicondutores não se diferencia, sendo praticamente a mesma ao longo da faixa de comprimentos de onda analisados.



(a)



(b)

Figura 23: Espectros de reflectância difusa para semicondutores Zn-TiO₂ a) Zn-TiO₂-500 e b) Zn-TiO₂-700.

Para óxidos semicondutores, o band gap (energia proibida) desempenha um papel importante, pois seu valor determina a faixa de comprimento de onda usada para irradiar o fotocatalisador.

A partir destes valores obtidos, pode-se concluir que para as amostras calcinadas a 500 °C estes estão próximos aos valores da literatura para a fase anatase⁶⁹. Observa-se uma pequena variação nos valores estimados com o aumento da concentração de Zn²⁺, principalmente para os mais baixos níveis de dopagem como mostra a Figura 24, que favorece indícios da introdução de novos estados energéticos provenientes dos defeitos eletrônicos introduzidos na rede do TiO₂

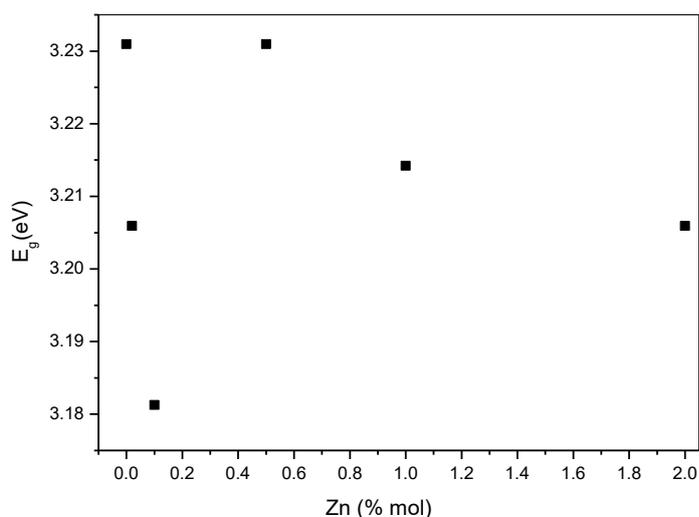


Figura 24: Valores de Band gap (E_g) em função da quantidade nominal de Zn^{2+} (% em mol) para semicondutores Zn-TiO₂ calcinados a 500 °C.

Por outro lado, para as amostras calcinadas a 700 °C, os valores de band gap E_g obtidos apresentaram um decréscimo significativo com o aumento da quantidade de Zn^{2+} na síntese (Figura 25). Muitos autores atribuem o deslocamento do E_g para o vermelho simplesmente como consequência da criação de novos estados energéticos na região de energia proibida do semicondutor pelo efeito do dopante, entretanto, pelo fato da presença de mais de uma fase de TiO₂, considera-se que este deslocamento deve estar associado principalmente devido ao aumento da fase rutilo na composição das amostras.

Os valores concernem com os dados de difração de raios-X obtidos. Os semicondutores apresentam duas fases (anatase e rutilo) em sua maioria e uma a terceira fase (titanato de zinco) para as amostras com um percentual Zn maior (Zn1,0-T700 e Zn2,0-T700). Uma vez que, o band gap teórico da fase rutilo é de 3,02 eV, pode-se associar a redução dos valores de E_g como consequência do aumento da quantidade da fase rutilo que é induzida pela presença dos íons Zn^{2+} . Ao que se percebe a pequena quantidade de ZnTiO₃ segregada nas amostras Zn1,0-T700 e Zn2,0-T700, não influenciou no E_g dos catalisadores pois de acordo com os estudos de BUDIGI et al.²¹⁹, o ZnTiO₃ apresenta valores de E_g entre 3,59 e 3,84 eV.

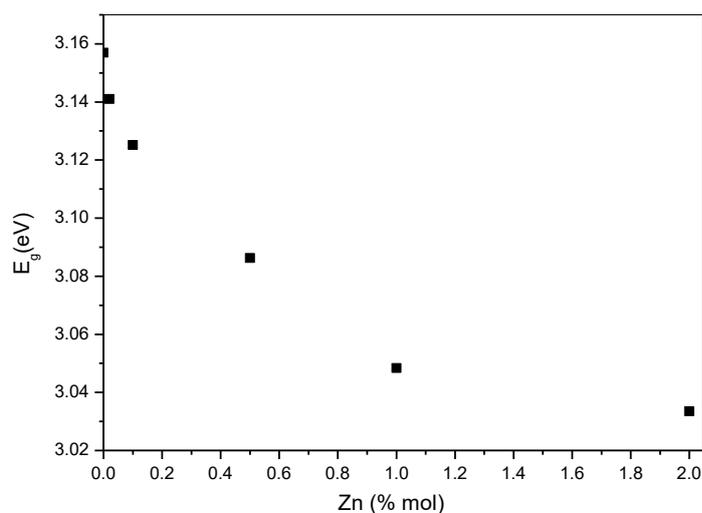
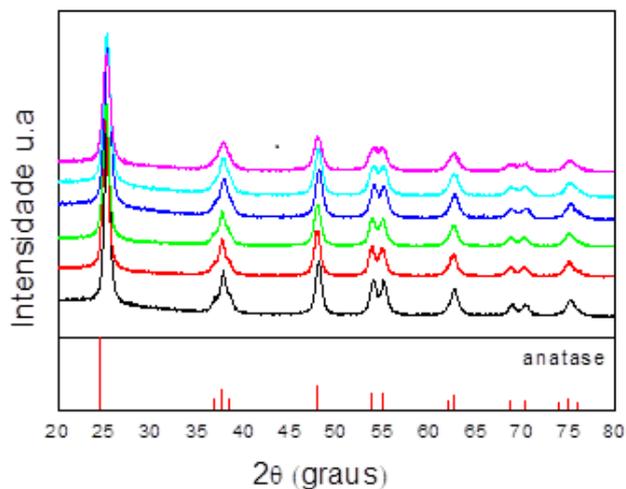


Figura 25: Valores de Band gap (E_g) em função da quantidade nominal de Zn^{2+} (% em mol) para semicondutores Zn-TiO₂ calcinados a 700°C.

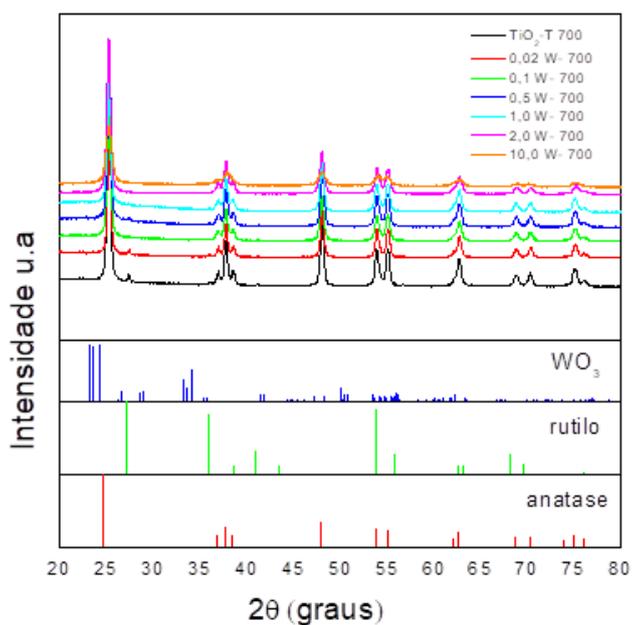
Relata-se que a introdução de íons diferentes na rede cristalina de semicondutores pode causar variações significativas no band gap do material, permitindo inclusive que o mesmo venha a absorver radiação com comprimentos de onda na faixa do visível. Entretanto, para os níveis de dopagem estudados neste trabalho não foi possível observar essa diferença, muito embora acredita-se que, com base nos resultados de DRX os íons dopantes de Zn^{2+} substituem os íons de Ti^{4+} na rede, produzindo defeitos eletrônicos, conforme descrito pela Equação 16. A inserção de íons Zn^{2+} levaria à produção de um defeito substitucional de Zn^{2+} com uma deficiência de duas cargas negativas ocupando um sítio de Ti^{4+} na rede, mais uma vacância de oxigênio:



Para os semicondutores contendo W as mesmas análises foram realizadas, e as Figuras 26a e 26b mostram os difratogramas de raios-X das amostras tratadas a 500 e 700°C.



(a)



(b)

Figura 26: Difratogramas de raios-X dos pós de W-TiO₂ preparados a (a) 500 °C e (b) 700 °C.

A quantificação das fases foi feita pelo Método de Refinamento de Rietveld e é apresentada na Tabela 15 juntamente com os valores de tamanho médio de cristalito (D_s), calculado pela equação de Scherrer. Foram utilizados os seguintes padrões de difração na caracterização das amostras: fase anatase (ICSD 009853), fase rutilo (ICSD 039168) e fase WO₃ monoclinico (ICSD 017003).

Para todas as amostras contendo W tratadas a 500 °C (Figura 26a), podem-se

observar os picos correspondentes exclusivamente à formação da fase anatase. Nenhum pico indicando a existência de fase rutilo foi observado, tão pouco de qualquer outra fase que contenha W. O fato da não observância de outros picos não descarta a possibilidade de que outras fases poderiam estar presentes em níveis abaixo do limite de detecção da técnica, conforme já observado em outros trabalhos^{67,220}.

Os difratogramas das amostras tratadas a 500°C indicam um alargamento das linhas de difração com o aumento da concentração de íons W^{6+} na síntese. Os tamanhos médios de cristalito (entre 11 e 9 nm) destas amostras, apresentados na Tabela 15, indicam que a presença dos íons dopantes inibe o crescimento das partículas.

Tabela 15 - Parâmetros quantificados: percentual das fases, tamanho médio de cristalito (D_s), área superficial específica (S_{BET}).

Amostra	%fase			D_s (nm)			S_{BET} (m^2/g)	Band Gap (E_g)
	Anatase	Rutilo	WO_3	Anatase	Rutilo	WO_3		
TiO₂-T500	100	-	-	11,8	-	-	88	3,23
W 0,02- T500	100	-	-	11,1	-	-	90	3,20
W 0,1- T500	100	-	-	11,0	-	-	94	3,20
W 0,5- T500	100	-	-	10,0	-	-	107	3,20
W 1,0- T500	100	-	-	10,0	-	-	117	3,21
W 2,0- T500	100	-	-	9,40	-	-	131	3,18
TiO₂-T700	96,0	3,60	-	24,9	31,6	-	38	3,16
W 0,02-700	96,9	3,10	-	24,0	49,2	-	38	3,12
W 0,1-T700	99,0	1,00	-	19,4	NC	-	52	3,25
W 0,5-T700	94,6	5,40	-	21,0	46,0	-	45	3,18
W 1,0-T700	99,2	0,72	-	19,4	21,0	-	58	3,20
W 2,0-T700	100	-	-	18,7	-	-	56	3,18
W 10,0 T700	99,3	-	0,67	11,4	-	NC	203	3,12
W 20,0 T700	90,1	-	9,30	9,80	-	NC	97	3,00

*NC= não calculado

Alguns autores descrevem comportamento semelhante quando o tungstênio é incorporado ao TiO_2 produzido a partir da síntese por método sol-gel¹⁹⁷. Outros pesquisadores sugeriram que os íons W^{6+} devem se concentrar nas regiões superficiais do TiO_2 , dificultando o crescimento das partículas e a conversão de cristais de anatase para rutilo^{221,222}.

Para as amostras sintetizadas a 700 °C, Figura 26b, além da fase anatase, foram observados também picos referentes a fase rutilo. A análise quantitativa por Refinamento Rietveld indica que nesta temperatura de tratamento térmico a fase rutilo também é inibida à medida em que a quantidade de W^{6+} aumenta, como pode se verificar na Tabela

15.

Plumejeau e colaboradores ²²³ preparam TiO_2 dopado com W^{6+} pelo método da mineralização reativa da celulose em meio anidro e tratados a $600\text{ }^\circ\text{C}$, onde a celulose atuou como template para a nanoestruturação do óxido. Os autores encontraram apenas a presença da fase anatase em sua composição em níveis de dopagem similares aos empregados neste trabalho.

Embora a amostra W 2,0-T700 tenha apresentado comportamento catalítico absolutamente distinto das amostras com menores níveis de dopante, a análise difratométrica não possibilitou a detecção de qualquer outra fase além da fase anatase. Entretanto, quando foram preparadas amostras com quantidades ainda maiores de W^{6+} , W 10,0-T700 e W 20,0-T700, observou-se a segregação de uma fase secundária identificada como WO_3 de estrutura monoclínica (ICSD-017003).

A coexistência destas fases deve explicar a excelente atividade catalítica destas amostras, uma vez que, a análise de BET mostra que o catalisador W2,0-T700 também altamente ativo no escuro, não possui uma área superficial extraordinariamente maior como as apresentadas pelas amostras W10,0-T700 e W20,0-T700, apesar da similaridade no estudo catalítico. Esta proposta precisa ainda ser confirmada, pois somente com DRX não foi possível detectar a existência da fase de WO_3 em baixa quantidade na amostra W 2,0-T700. É possível que embora não detectada, a fase de WO_3 esteja presente na amostra W2,0-T700 em um nível de concentração muito baixo e que possíveis transferências de elétrons através da heterojunção $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ (Figura 27) venham a ocorrer, explicando o excepcional resultado.

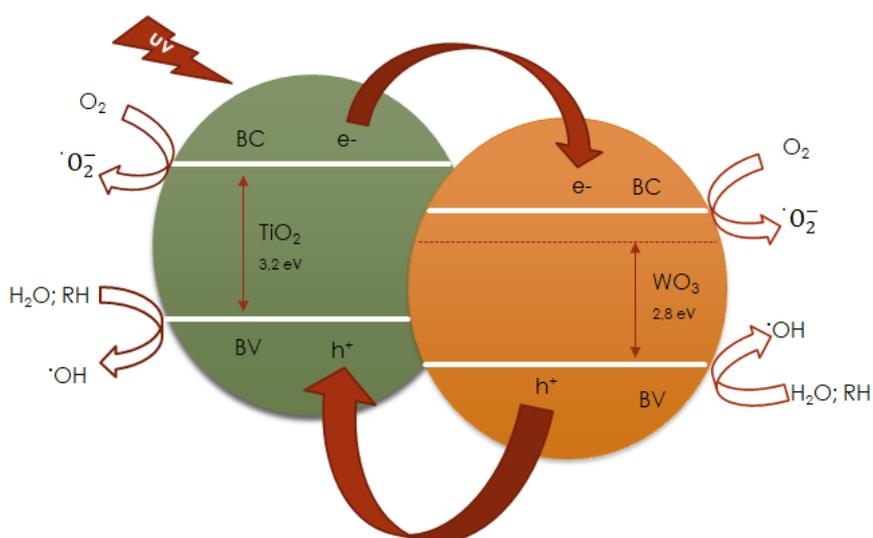


Figura 27: Representação esquemática da heterojunção WO_3/TiO_2 .

Sob irradiação UV, os elétrons na banda de valência do TiO_2 são promovidos para BC do TiO_2 e depois transferidos da BC do TiO_2 para a BC do WO_3 , devido a posição inferior da banda de condução do WO_3 . Além disso, a BV do TiO_2 é superior à do WO_3 . Os buracos do WO_3 são promovidos para BV do TiO_2 , o que facilita a separação dos portadores de carga elétron/buraco. Assim, a eficiência do sistema é acrescida. Assim, o band gap inferior do WO_3 produz um efeito fotocatalítico no band gap superior do TiO_2 , aumentando a separação de carga e estendendo a faixa de absorção para o sistema.

Lu e colaboradores²²⁴ sintetizaram o WO_3 decorando as paredes internas de nanotubos de TiO_2 formando um composto ($\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$). A atividade fotocatalítica de UV e luz visível desta amostra foi comparada com a de nanofibras de TiO_2 , nanotubos de TiO_2 e nanofibras de TiO_2 decoradas com nanopartículas de WO_3 . A heteroestrutura $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-WO}_3$ mostrou uma ampla faixa de absorção de luz e demonstrou a maior atividade fotocatalítica para a decomposição do corante rodamina B. As maiores taxas de degradação fotocatalítica dos poluentes orgânicos podem ser devidas principalmente ao aumento da transferência de elétrons fotogerados. Acredita-se na formação de uma espécie intermediária W (V), juntamente com o aumento da acidez superficial da heterojunção TiO_2/WO_3 ¹²³. Os autores concluíram que essa abordagem de síntese pode ser explorada para preparar heteroestruturas nanotubo-nanofios de outros materiais eletrodepositados para nanotecnologia.

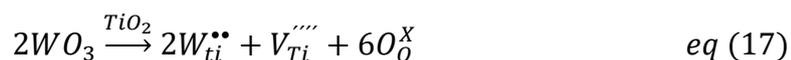
Song et al.²²⁵ observaram que a deposição de WO_3 na superfície do TiO_2 melhorou a decomposição do 1,4-diclorobenzeno em solução aquosa em até 5,9 vezes em comparação com o TiO_2 puro. Como o potencial de redução padrão entre W (VI) e W (V) é de apenas - 0,03 V, deduziu-se que elétrons na banda de condução de TiO_2 poderiam ser facilmente aceitos pelo WO_3 . Os elétrons no WO_3 seriam então transferidos para as moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do TiO_2 . Grandcolas e colaboradores²²⁶ relataram a síntese sol-gel assistida por modelo de porogênio de TiO_2 rutilo-anatase acoplada com uma alta área superficial. Atuou como suporte para o WO_3 , que estendeu a absorção para a região visível e melhorou o desempenho fotocatalítico. Foram relatados oxidação de CO, degradação de dietilsulfeto e produção de hidrogênio por este sistema.

O efeito de dopagem dos íons W^{6+} na rede do TiO_2 também mostra certas características específicas. Como pode ser visto, a incorporação de W^{6+} na rede cristalina da titânia é um processo estruturalmente mais fácil de ocorrer do que com o dopante Zn^{2+} . Como o raio iônico do íon W^{6+} (60,0 pm) é muito semelhante ao do íon Ti^{4+} (60,5 pm),

eles podem substituir facilmente o titânio na estrutura da fase anatase, formando ligações W-O-Ti e isso causaria leve ou nenhuma distorção de rede²²⁷. Inclusive é comum a formação de soluções sólidas entre estas duas espécies.

A introdução desses íons diferentes na rede cristalina de semicondutores causa variações significativas no band gap do material, permitindo que o mesmo venha a absorver radiação com comprimentos de onda na faixa do visível.

Entretanto, para alguns níveis de dopagem estudados neste trabalho foi possível observar essa diferença. Com base nos resultados de DRX sugere-se que os íons dopantes de W^{6+} substituem os íons de Ti^{4+} na rede, produzindo defeitos eletrônicos, conforme descrito pela Equação 17. A inserção de íons W^{6+} levaria à produção de um defeito substitucional de W^{6+} com um excesso de duas cargas positivas ocupando um sítio de Ti^{4+} na rede, mais uma vacância de titânio:



Percebe-se, entretanto, que quando eleva-se o nível de dopagem provoca-se um stress na rede, podendo ocorrer a segregação da fase de WO_3 ²¹⁵. Como observado através das análises de XRD das amostras W 10,0-T 700 e W 20,0-T 700.

A análise dos parâmetros de rede (Figuras 28a e 28b) para as amostras tratadas a 700 °C indicam uma variação pouco significativa dos parâmetros para os baixos níveis de dopagem e distorções mais acentuadas só se percebem a partir da amostra contendo 1 mol% de W^{6+} na síntese. Fica evidente que a formação de solução sólida é mais favorecida neste sistema se comparado ao sistema Zn-TO₂ devido à similaridade dos raios iônicos dos metais Ti^{4+} e W^{6+} .

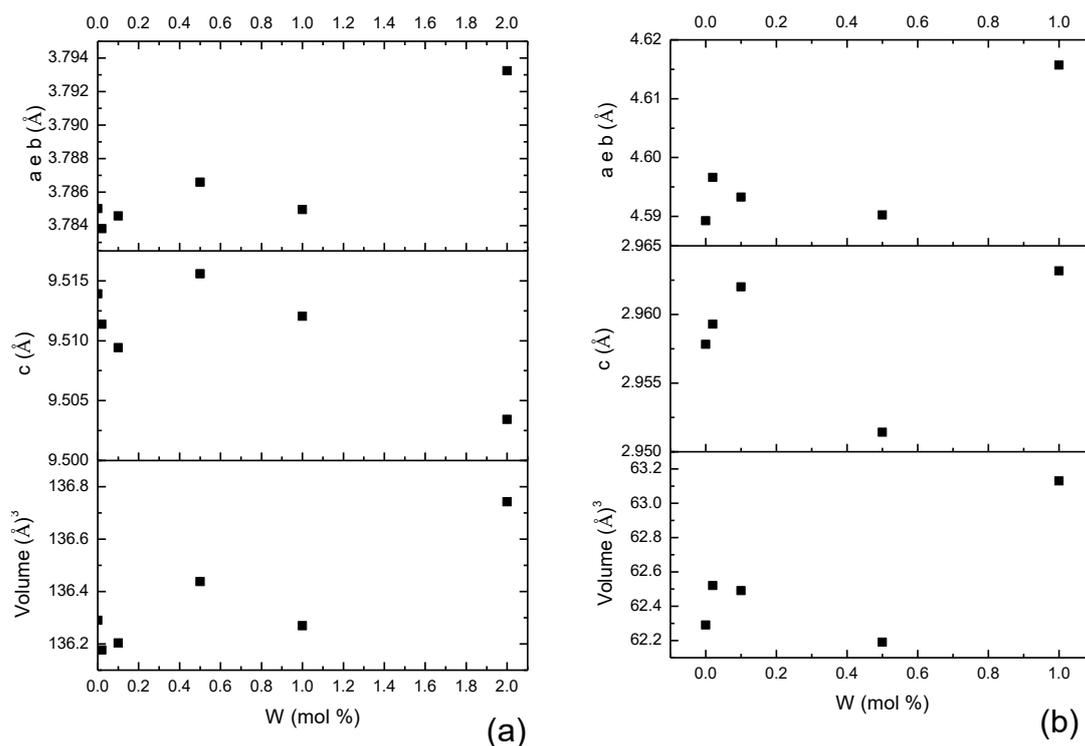
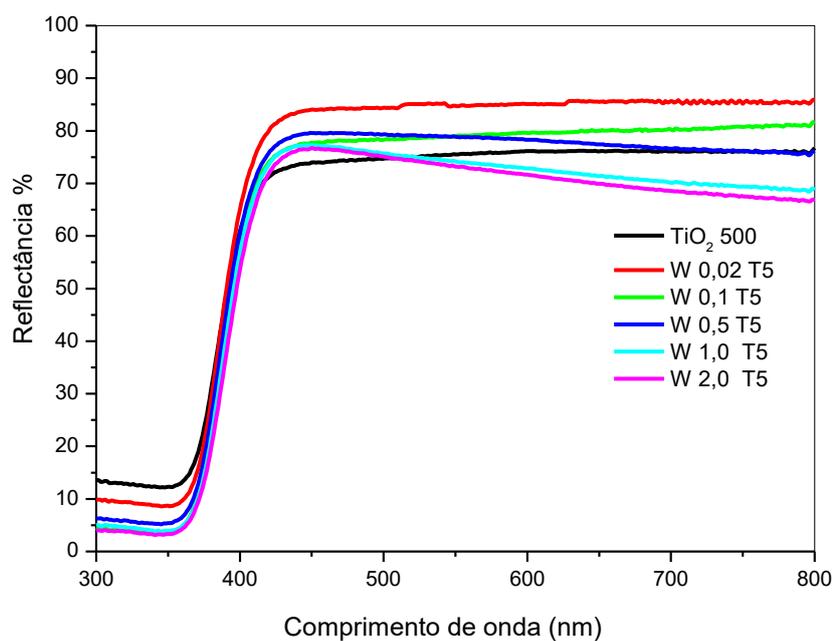


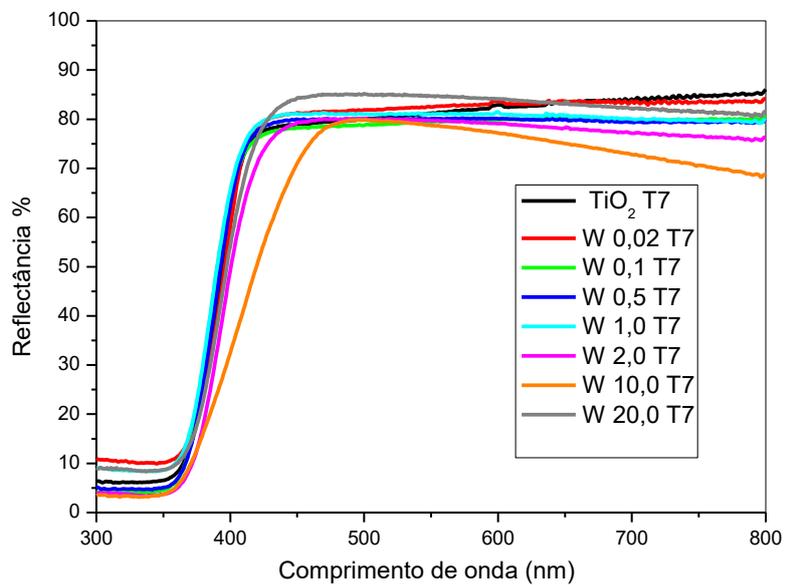
Figura 28 - Parâmetros de rede em função da quantidade nominal de W^{6+} (a) anatase e (b) rutilo.

As propriedades físicas e químicas do TiO_2 nas fases rutilo e anatase são afetadas por efeitos de tamanho de partículas e efeitos de superfície. A redução de tamanho de partícula em sistemas com a presença do TiO_2 , pode resultar em uma mudança na transferência de carga nas interfaces. Por sua vez, isso pode levar à propriedades fotocatalíticas aprimoradas da fase²²⁸.

Como visto na Figura 29, para as amostras dopadas e calcinadas a 500 °C os valores de band gap permaneceram quase sem alterações significativas tendo um valor médio de 3,20 eV, demonstrando o que foi observado no difratograma Figura 26a, que indica somente a presença da fase anatase.



(a)



(b)

Figura 29: Espectros de reflectância difusa para semicondutores W-TiO₂ a) W-TiO₂-500 e b) W-TiO₂-700.

O efeito da adição do dopante sobre a propriedade ótica da titânia torna-se

pronunciado, entretanto, para as amostras tratadas a 700°C. Como já observado por outros autores, o aumento da concentração de W^{6+} leva gradualmente a uma tendência de diminuição do band gap do TiO_2 ²²⁹.

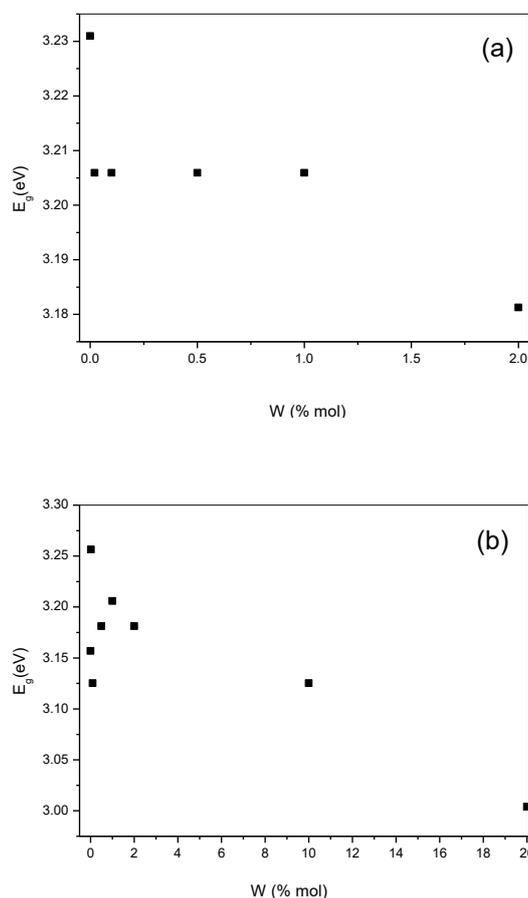


Figura 30: Valores de Band gap (E_g) estimados em função da concentração nominal de W^{6+} para as amostras tratadas a a) 500 °C e b) 700 °C.

A Figura 30b ilustra as variações ainda mais significativas no valor de E_g quando as amostras dos catalisadores atingem os mais altos níveis de concentração de W^{6+} .

Observou-se que o band gap tem uma variação de 3,25 para 3,0 eV com o aumento do nível de tungstênio de 0 a 20 % em mol. A inserção de W^{6+} nos mais altos níveis de concentração (10,0 e 20,0%) induz o fotocatalisador de TiO_2 à não apenas poder absorver fortemente a luz UV, mas também a absorver em uma região inicial do espectro visível, esse fato pode ser atribuído à coexistência da fase de WO_3 ¹²¹. Conseqüentemente, existe uma mudança na absorção óptica e um estreitamento do band gap.

De acordo com Bamwenda et al.²³⁰, amostras puras de WO_3 exibem um início de

absorção em ~ 460 nm, de acordo com o intervalo de band gap entre 2,7-2,8 eV que é relatado para este material na fase monoclínica, o que se aproxima com o valor encontrado para amostra com maior percentual de W, que foi de 3,0 eV.

Ulla e colaboradores²²⁹, observaram que a energia do gap diminui de 3,35 para 2,9 eV com o aumento do teor de tungstênio de 0 a 6% em mol. Assim, estendendo a faixa de excitação da região UV (com amostras contendo 0, 2 e 4% em mol de W) até a região visível (para amostras com 6% em mol do W).

A ampliação da absorção na região UV-vis do espectro permite o uso de luz solar e aumenta o número de elétrons e buracos fotogerados a participar da reação fotocatalítica, que é esperado melhorar a atividade fotocatalítica do TiO_2 ²³¹.

É importante ressaltar, entretanto, que as amostras obtidas neste trabalho com maior concentração de íons W^{6+} na síntese (W2,0-T700, W10,0-T700 e W20-T700) não necessitaram de luz para promover a descoloração da solução de azul de metileno. Logo, os processos catalíticos observados para estes catalisadores provavelmente estão associados a outros mecanismos, os quais ainda fogem à nossa compreensão.

8.3 Estudo de decomposição da Atrazina usando TiO_2

A atrazina pertence ao grupo das triazinas e sua solubilidade na água é baixa ($1,61 \times 10^{-4}$ M) e não depende do pH⁵. Atrazina, como outros herbicidas do grupo S-triazina, é pouco oxidado pelo ozônio²³² e, portanto, pode causar problemas ambientais. Entre os métodos clássicos, apenas a adsorção em carvão ativado granulado²³³ é suficientemente eficiente na remoção da atrazina. Contudo, nessa condição, a ATZ apenas passa para a fase sólida, mas sua destruição não ocorre. Por esse motivo, os chamados processos oxidativos avançados (POAs) são fortes candidatos dentre as metodologias de tratamento. A seguir a Tabela 16 mostra alguns exemplos do uso POAs para decomposição da atrazina e outros pesticidas.

A comparação da fotoeficiência de vários métodos fotoquímicos é difícil, principalmente devido às diferentes condições utilizadas em vários laboratórios, ou seja, tipo de foto-reator, comprimento de onda, intensidade de irradiação UV etc. No entanto, a fotocatalise heterogênea foi escolhida para a realização do trabalho pela utilização de semicondutores, principalmente o TiO_2 que tem um baixo custo e possui uma ótima fotoatividade e estabilidade.

A atrazina foi escolhida como poluente modelo por causa de seu conhecido mecanismo de reação e devido à disponibilidade comercial de seus intermediários de degradação

Tabela 16 – Diferentes processos oxidativos (POAs) aplicados na atrazina e em outros pesticidas.

Tipo de Sistema	Tipo de POAs	Aplicação	Referência Bibliográfica	
Homogêneos	1. UV/H ₂ O ₂	1. Tratamento de Efluentes 2. Tratamento de atrazina em águas residuais 3. Remoção de s-triazinas	1. 234 2. 235 3. 232	
	1. H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ - Fenton 2. H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ - Fenton 3. H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ - Fenton 4. H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ - Fenton 5. UV-H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ - Fenton	1. Oxidação da atrazina 2. Tratamento de atrazina em águas residuais 3. Degradação de pesticidas (atrazina, alaclor e diuron) 4. Degradação da atrazina 5. Degradação oxidativa da atrazina	1. 236 2. 235 3. 237 4. 238 5. 239	
	1. CoCl ₂	1. Degradação da atrazina	1. 240	
	1. O ₃ /UV	1. Remoção de s-triazinas 2. Biodegradabilidade de soluções de pesticidas pré- tratadas	1. 232 2. 241	
	1. O ₃ /H ₂ O ₂	1. Remoção de s-triazinas	1. 232	
	Heterogêneos	1. Eletro-Fenton	1. Degradação da atrazina 2. Mineralização da atrazina e ácido cianúrico	1. 242 2. 243
		1. Co/TiO ₂	1. Degradação da atrazina	1. 240
		3. O ₃ /TiO ₂	1. Degradação e transformação da atrazina	1. 244
		1. Foto-Fenton	1. Degradação de atrazina 2. Ferramenta de avaliação da biodegradabilidade de soluções de pesticidas pré- tratadas	1. 245 2. 246
		1. TiO ₂ /Na ₂ S ₂ O	1. Degradação de pesticidas (atrazina, alaclor e diuron)	1. 237

Com base nos estudos fotocatalíticos preliminares e nas características das amostras de TiO_2 modificadas, foram escolhidas algumas delas para avaliá-las na reação de decomposição deste importante pesticida. Uma vez que, as amostras contendo W^{6+} foram as mais efetivas na avaliação da reação com o composto modelo, foram selecionadas para investigar nesta etapa do trabalho as amostras W 1,0-T700, W 2,0-T700, W 10,0-T700 e W 20,0-T700. Além destes catalisadores foram usados também a titânia pura sintetizada na mesma temperatura (TiO_2 -T700) e a P25 (titânia comercial), que serviram de referência para a comparação das propriedades catalíticas das amostras.

O espectro de transição eletrônica da atrazina possui uma banda intensa em 220 nm, essa banda ocorre devido à transição eletrônica de orbitais π para orbitais π^* ²⁴⁷. Este foi o comprimento de onda selecionado para a obtenção dos dados cromatográficos. Após a otimização das condições de análise, obteve-se cromatogramas apresentando um pico bem definido em um tempo de retenção (t_r) de 5,1 min Figura 31.

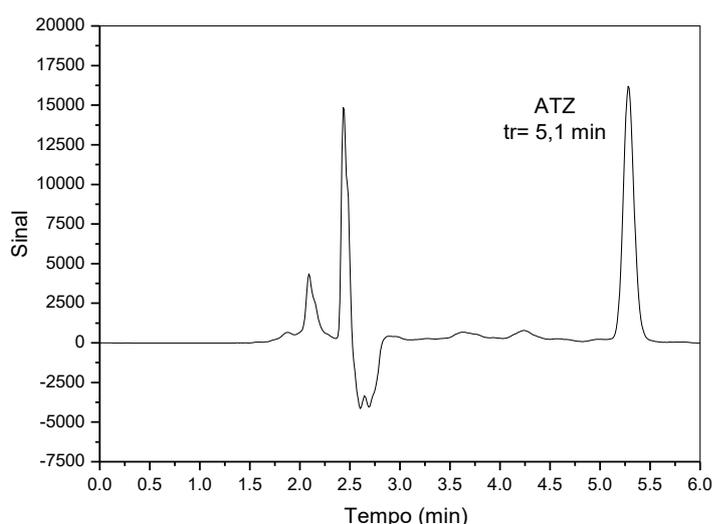


Figura 31: Cromatograma do sinal de resposta *versus* o tempo de retenção, padrão da atrazina em uma concentração de 1,0 mg/L.

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em duplicata e as análises cromatográficas foram feitas em triplicata. A Figura 32 apresenta os dados de variação de concentração de atrazina em diferentes tempos de irradiação sob ação dos diferentes materiais catalíticos. Para todos os catalisadores foi observada uma diminuição da concentração de ATZ ao longo do tempo.

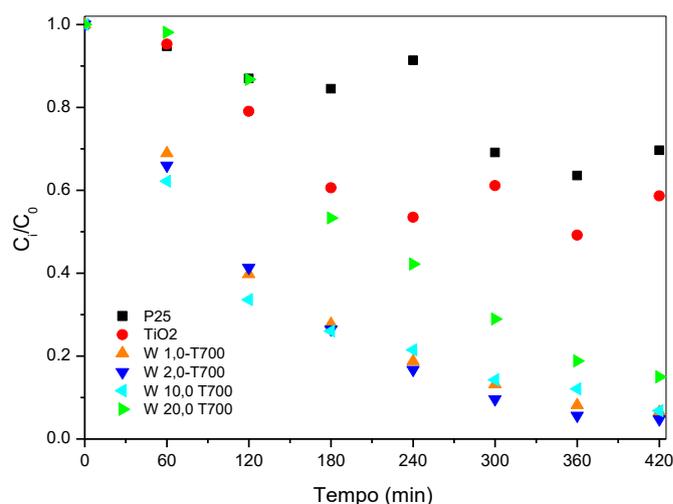


Figura 32: Curvas de degradação da ATZ em função do tempo em suspensões de amostras de TiO_2 contendo W^{6+} .

Como pode-se observar na Figura 32, para as melhores amostras (W1,0-T700 e W2,0-T700) a concentração de atrazina foi reduzida em torno de 37% de seu valor inicial em apenas 60 min de reação, e após 200 min cerca de 80% da concentração de atrazina havia sido reduzida, atingindo sua quase totalidade após 420 min de reação sob irradiação. A reação de fotodegradação da ATZ também foi tratada como uma reação de pseudo-primeira ordem e suas taxas de degradação são mostrados na Tabela 17.

Como pode ser observado as amostras W1,0-T700, W2,0-T700 e W10,0-T700 apresentaram resultados muito superiores aos mostrados pelas amostras puras, TiO_2 -T700 e P25.

Tabela 17 - valores de k e $t_{1/2}$ obtidos da reação da ATZ frente aos diferentes catalisadores sob irradiação.

Amostra	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
P25	$1,27 \times 10^{-3}$	545
TiO_2-T700	$2,23 \times 10^{-3}$	310
W 1,0-T700	$6,65 \times 10^{-3}$	104
W 2,0-T700	$7,64 \times 10^{-3}$	91
W 10,0-T700	$5,91 \times 10^{-3}$	117
W 20,0-T700	$4,97 \times 10^{-3}$	139

Isso demonstra a influência e eficiência da incorporação do W ao sistema TiO₂. Para as amostras contendo concentrações maiores de W⁶⁺ (10,0 e 20,0%), observou-se um decréscimo no valor de k, quando comparados com os fotocatalisadores preparados com menor concentração de W⁶⁺. Isso pode estar relacionado com a quantidade da fase segregada de WO₃. Um excesso desta fase na superfície das partículas de TiO₂ poderia impedir que a radiação chegue aos sítios ativos do fotocatalisador, impedindo a geração de um par elétron-buraco ou aumentando a recombinação deste portadores de carga ²²². Estes resultados demonstram que não há necessidade de aumentar a concentração de dopante, uma vez que os melhores resultados foram obtidos em níveis de concentração de W⁶⁺ menores.

Alguns autores também têm utilizado fotocatalisadores de TiO₂ modificados para a degradação de atrazina. Trabalhos utilizando, semicondutores a base de Zn²⁺ e TiO₂ ²⁴⁸, TiO₂ dopado com Fe³⁺ ²⁴⁹, TiO₂ dopado com Ag⁺ ²⁵⁰ e TiO₂ dopado com W⁶⁺ incorporado a argila para remoção de atrazina ²⁵¹, foram encontrados na literatura.

Belver e colaboradores²⁵¹ sintetizaram fotocatalisadores de W-TiO₂ incorporados a argila pelo o método sol-gel usando diferentes concentrações de dopante de W (0,5, 2 e 5 mol%). Os fotocatalisadores W-TiO₂-argila obtiveram predominância de fase anatase e amostra que demonstrou o melhor desempenho na remoção da atrazina foi aquela com 5% em mol de W⁶⁺.

As triazinas como outras substâncias químicas orgânicas naturais ou sintéticas introduzidas no meio ambiente, são submetidas a processos de transformação. Espaços como a agricultura, lagos, rios, sedimentos, água potável e águas subterrâneas, desempenham um papel fundamental na degradação de s-triazinas e em sua eventual mineralização completa²⁰.

De acordo com a literatura, a degradação fotocatalítica da atrazina sob irradiação UV se torna um processo muito complicado, e pode seguir diversas vias de reação, incluindo cloro-desalquilação, decloração, oxidação alcílica e oleofinação, entre outros ^{247,252-254}. Diversos autores já determinaram os seus intermediários e discutiram os mecanismos de degradação da atrazina ^{178,255-261}. A Figura 33 mostra as principais vias de decomposição da atrazina.

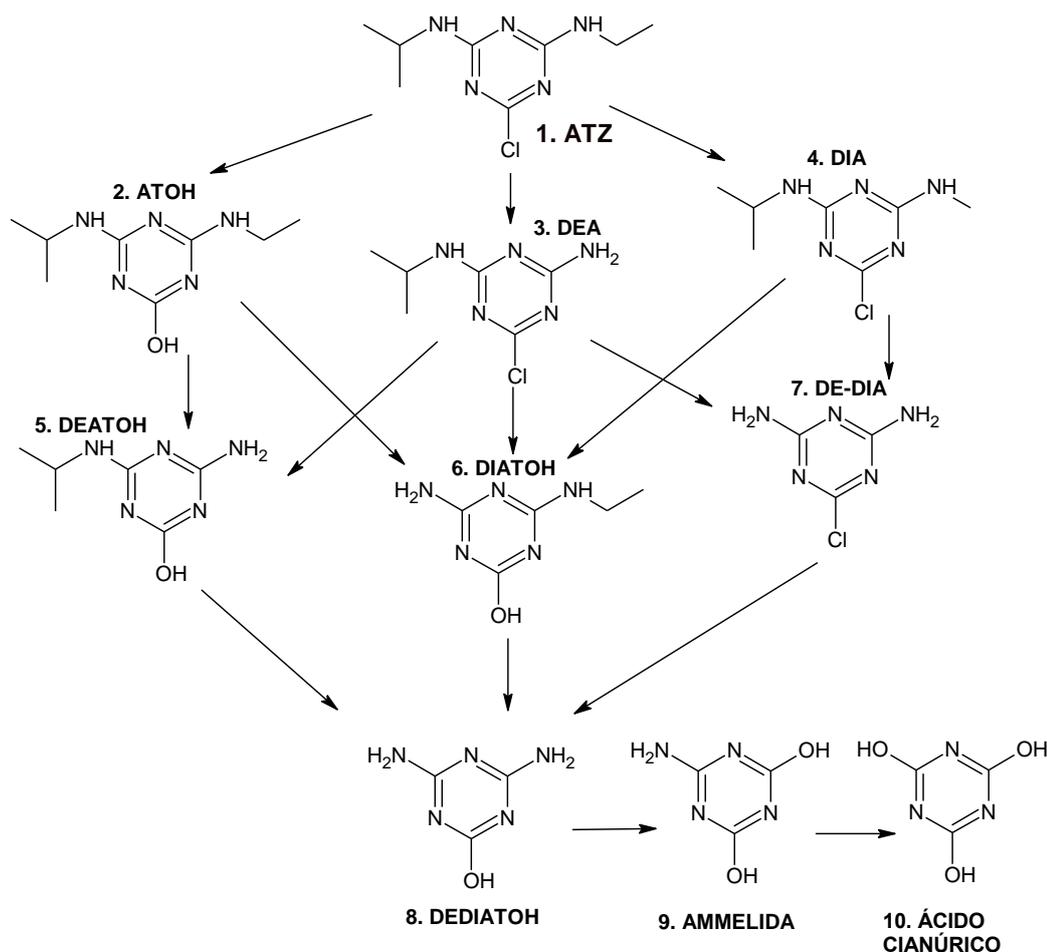


Figura 33: Representação esquemática da decomposição da ATZ e seus intermediários formados.

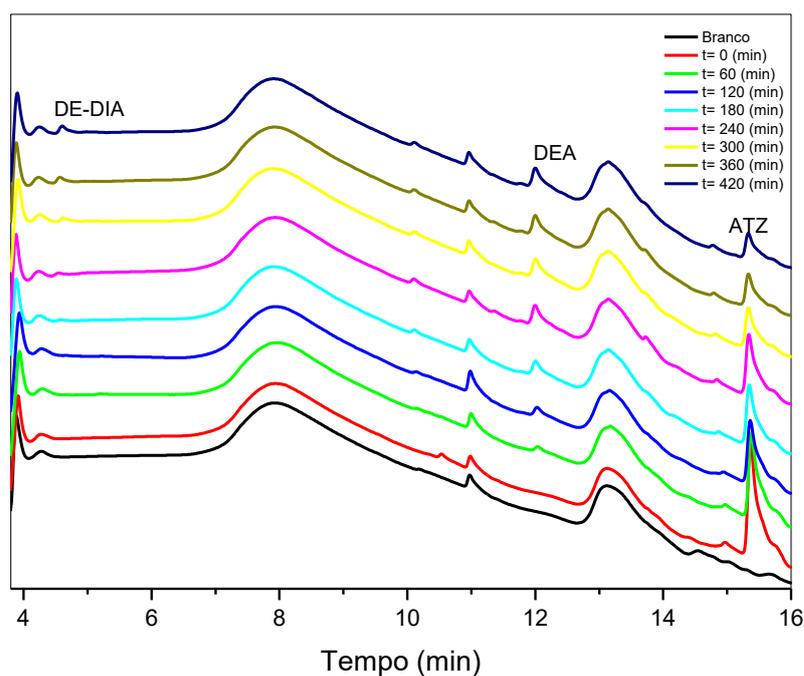
Pellizeti e col²⁵⁵, afirmam que a mineralização completa da atrazina não ocorre via fotocatalise devido à estabilidade do anel s-triazina diante à oxidação e, possivelmente, seu produto de degradação final é o ácido cianúrico. O mesmo apresenta baixa toxicidade²⁵⁵.

Com o propósito de buscar informações a respeito de um possível caminho de reação para o processo de fotodegradação da ATZ e identificar possíveis intermediários da reação, um estudo foi realizado para verificar a formação de alguns produtos de degradação durante o processo. Neste estudo foram analisadas amostras remanescentes de estudos fotocatalíticos anteriores, e de estudos recentes com intuito de observar se alguma mudança de comportamento do produto da reação varia com o tempo de envelhecimento. Entretanto, as amostras se mostraram estáveis com o tempo de armazenamento.

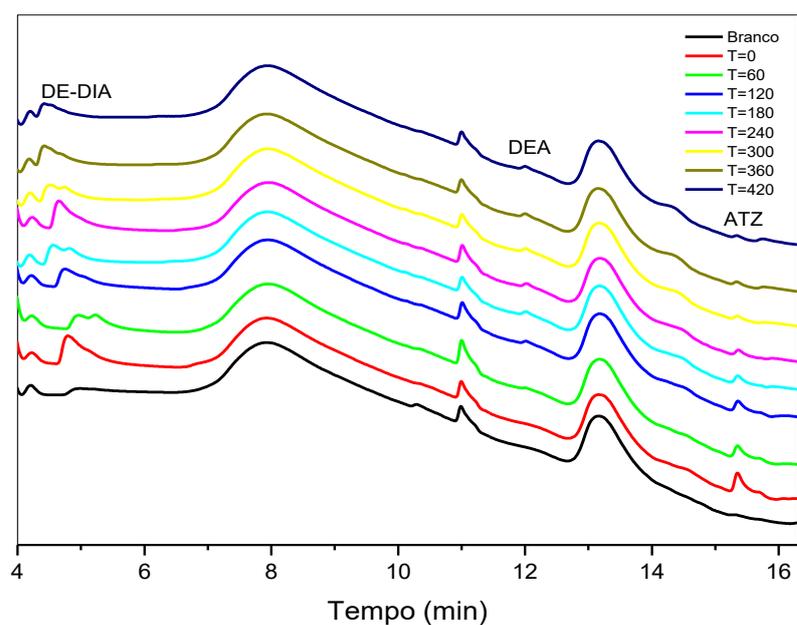
Os produtos de degradação estudados por eluição por gradiente e seus respectivos

tempos de retenção (t_r) foram: Atrazina (15,5 min), Desetil-desisopropil-atrazina (DE-DIA) (4,7 min), Desipropilatrazina (DIA)* (10,2 min), Hidroxiatrazina (ATOH)* (10,6 min) e Desetilatrazina (DEA) (12,14 min). A figura 34a) apresenta os cromatogramas da solução de atrazina tratada com a amostra W 1,0-T700. Para o tempo inicial observa-se apenas o pico referente à ATZ e a medida em que a reação se processou surgiram os picos do metabólito DEA para o tempo de reação de 60 min e DE-DIA para 180 minutos de reação.

Os dois outros metabólitos investigados, DIA e ATOH, não foram observados dentre as alíquotas de diferentes tempos analisadas. Este mesmo perfil de comportamento foi observado para a ATZ após reação com a amostra de W 2,0-T700. Para a solução de atrazina irradiada em presença da amostra de TiO_2 pura o metabólito DEA só foi detectável a partir do tempo de 360 min e DE-DIA não foi detetada.



(a)



(b)

Figura 34: Cromatogramas de degradação da ATZ e da formação dos metabólitos (DEA e DE-DIA) em função do tempo após tratamento com os catalisadores: a) W 1,0 -T700 e b) W 2,0 -T700. Este mesmo perfil de comportamento foi observado para a ATZ após reação com a amostra de W 2,0-T700.

A Figura 35 mostra a variação de concentração dos analitos ao longo do tempo de reação para a ATZ degradada com os diferentes fotocatalisadores. Aparentemente o mecanismo da reação envolve a desalquilação da atrazina levando a formação da DEA. Uma vez formada a DEA também passa por uma reação de desalquilação resultando na formação da DE-DIA. A desalquilação progride através da oxidação das cadeias laterais, produzindo espécies instáveis de amidas ²⁶¹.

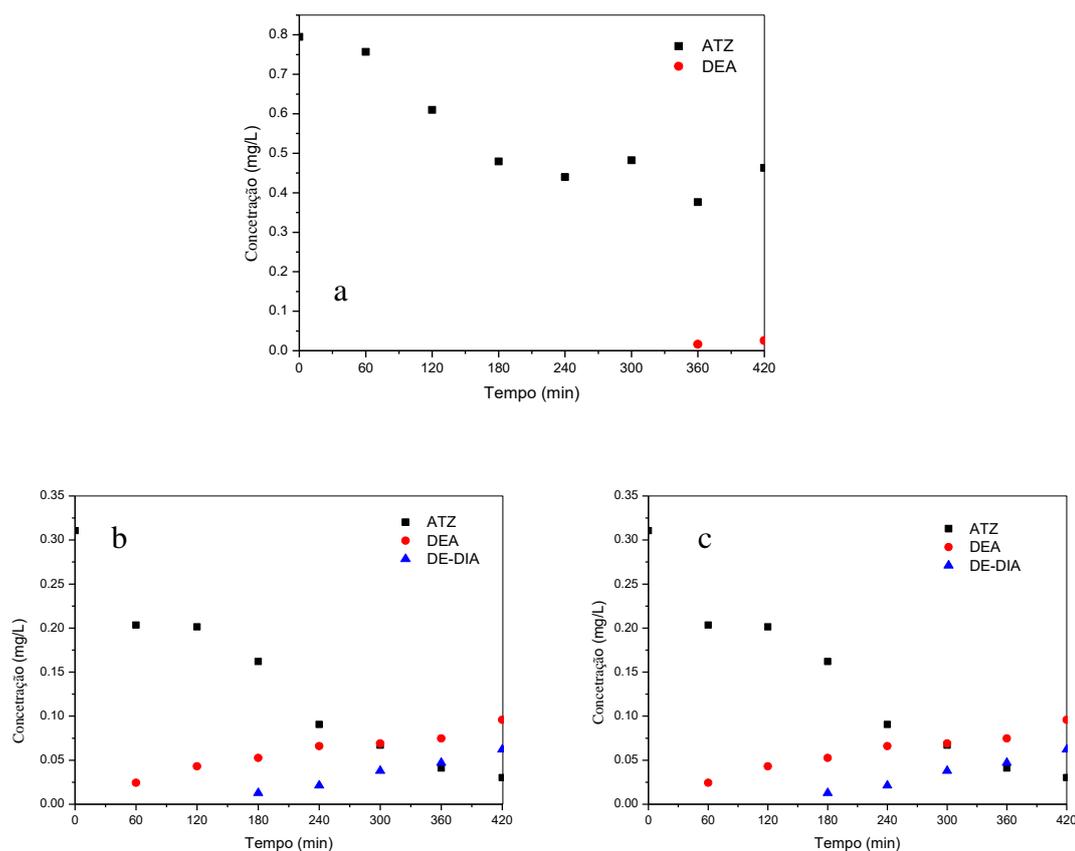


Figura 35: Variação da concentração da ATZ e seus produtos de degradação (DEA e DE-DIA) em função do tempo de reação com o fotocatalisador a) TiO₂-Pura, b) W 1,0 W-T700 e c) W 2,0 W-T700.

A formação do primeiro intermediário, DEA, é compreensível, uma vez que, o grupo etila pode ser mais facilmente atacado em comparação com grupo isopropílico. O grupo N-etil da atrazina é mais reativo que o grupo N-isopropil, visto que pode produzir acetamidas ou derivados instáveis em maior proporção do que a desalquilação do grupo N-isopropil²⁵⁴. A partir do intermediário DEA, outros intermediários podem surgir como, por exemplo, o metabólito DE-DIA. Isso vem esclarecer o aparecimento do intermediário DE-DIA durante a análise, em torno de 180 min com o uso do catalisador W1,0-T700 e 240 min com o uso do catalisador W2,0-T700, como visto nas Figs. 35b) e 35c).

Assim, o processo de degradação da atrazina estudado neste trabalho sugere, uma etapa de desalquilação no grupo etila da ATZ, formando o intermediário DEA, o qual também sofre desalquilação no grupo isopropílico gerando a DE-DIA. De acordo com esquema mostrado na Figura 33, posteriormente deve ocorrer a formação de DE-

DIATOH, na sequência, Ammelida (6-amino-2,4-dihidroxi-1,3,5-triazina) e como produto final o ácido cianúrico.

É sugerido que alguns trabalhos que a atrazina pode sofrer uma quebra homolítica da ligação C-Cl, formando a ATOH^{255,261}, no entanto, não foi encontrado qualquer vestígio deste intermediário. De fato, os radicais hidroxila produzidos sob fotocatalise da amostra W2,0T700 parecem ser muito mais eficazes na remoção dos grupos alquil laterais do que na eliminação do substituinte Cl da atrazina.

Para finalizar a investigação do efeito dos semicondutores produzidos na decomposição da atrazina, decidiu-se por realizar estudos de análises de demanda química de oxigênio (DQO). Os resultados são mostrados a seguir.

DQO é definido como a quantidade de oxigênio dissolvido para oxidar e estabilizar uma amostra quando há matéria orgânica ou inorgânica²⁶². O DQO é considerado um dos importantes parâmetro de controle de qualidade de um efluente na estação de tratamento de águas residuais²⁶³. A medição colorimétrica de DQO é considerada mais rápida e fácil de executar do que a análise titulométrica. O método de digestão do dicromato, trata-se de uma reação de oxidação em meio fortemente ácido e elevada temperatura na presença de um catalisador (o sulfato de prata). É usado o dicromato de potássio (cromo na forma de Cr^{6+}) devido a sua forte capacidade oxidante, facilidade de manipulação e aplicabilidade, além de ser um padrão primário. A utilização de um catalisador, como o sulfato de prata, é necessária para tornar possível a oxidação de compostos alifáticos de cadeia linear²⁶².

O valor da DQO indica a massa de oxigênio consumida por litro de solução e é expressa em miligramas por litro (mg / L). Quanto maior a demanda química de oxigênio, maior a quantidade de matéria orgânica na amostra. A oxidação completa de compostos orgânicos sob condições oxidantes tão fortes produz dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O).

No intuito de avaliar a capacidade dos semicondutores na oxidação completa da atrazina, o DQO das amostras foi determinado para os tempos inicial ($t=0$ min) e final ($t=420$ min) das reações (Tabela 18)

Tabela 18: valores de DQO obtidos para a reação da ATZ frente aos diferentes catalisadores.

Amostra	DQO (mg/L) t=0 (min)	DQO (mg/L) t=420 (min)
P25	165	104
W 1,0-T700	88,0	62,8
W 2,0-T700	85,0	43,0
W 20,0-T700	102	54,4

O emprego da amostra pura e da P25 na reação fotocatalítica levaram aos maiores valores de demanda química de oxigênio, isso está de acordo com os estudos fotocatalíticos citados anteriormente. Isto indica que a atrazina praticamente não foi degradada durante a análise e possivelmente houve a formação de outros produtos orgânicos como demonstrado na amostra de TiO₂ pura.

No entanto, nas reações com as amostras de TiO₂ contendo W⁶⁺ foram obtidos os menores valores de DQO, concordando com os resultados fotocatalíticos indicando que o efeito da modificação do fotocatalisador com W nas amostras foi satisfatório. A amostra com melhor fotodegradação apresentou um valor de DQO= 43,0 mg/L, isso demonstra que amostra tratada com o 2,0W-TiO₂ tem menores quantidades de matéria orgânica, indicando provavelmente que a ATZ foi mais degradada ou outros produtos formados foram degradados na reação.

O DQO para o t=0 de todas as amostras W-TiO₂ foram bastante inferiores ao valor inicial para as soluções contendo a titânia pura. Pode-se atribuir este resultado como efeito de uma maior capacidade de adsorção por parte das partículas modificadas com WO₃ ou devido a capacidade destas amostras em catalisar processos sem a necessidade de luz UV ou visível.

A atrazina tratada com amostra de 20,0W-TiO₂ não resultou em um valor superior, isso pode ser explicado pela maior quantidade da fase secundária de WO₃ segregada, que de alguma forma passa a prejudicar o processo de fotogeração dos portadores de carga responsáveis pela produção das espécies radicalares fortemente oxidante, responsáveis na degradação de poluentes.

9 Conclusões

Neste trabalho, foram estudados os semicondutores a base de dióxido de titânio (TiO_2) contendo concentrações variadas de Zn e W. Buscou-se entender o processo fotocatalítico e as propriedades dos semicondutores sintetizados pelo método Pechini, frente ao azul de metileno. Uma vez compreendido o processo e conferida estas propriedades, iniciou-se os testes de fotoreatividade frente à atrazina.

Para as medidas realizadas com amostras contendo diferentes concentrações de Zn foram constatados resultados menos satisfatórios em relação aos catalisadores de W. Entendeu-se também que a concentração do dopante influenciou diretamente na fotoatividade do semicondutor, e que baixas quantidades de Zn (mol%) e materiais tratados em mais altas temperaturas levaram a resultados mais satisfatórios no caso deste dopante.

As amostras contendo tungstênio, evidenciaram melhores resultados na descolaração do azul de metileno. Pode-se inferir que, a incorporação de W^{6+} na rede cristalina da titânia foi um processo estruturalmente mais fácil de ocorrer do que com o dopante Zn^{2+} .

Obtivemos resultados importantes e inesperados com amostras contendo maiores níveis de dopagem com W^{6+} , as quais apresentaram atividade catalítica de cinética extremamente alta sob condição de ausência total de luz. Devido a esse fato esses semicondutores foram selecionados para fotodegradar a ATZ.

De um modo geral, a adição de íons W^{6+} à síntese promoveu a inibição do crescimento dos cristalitos e evitou a conversão da fase anatase em rutilo. A análise de DRX mostrou também que a amostra mais fotoativa, W 2,0-T700, apresentou somente a presença da fase de anatase em sua composição, concordando com a literatura. No entanto, não foi possível afirmar que a mesma não possui uma quantidade mínima de outra fase qualquer, pois somente com DRX não foi detectada a possível existência da fase de WO_3 .

A análise de BET sugere que em sua maioria as amostras não possuem uma área superficial extraordinariamente maior como as apresentadas pelas amostras W 10,0-T700 e W 20,0-T700, apesar da similaridade no estudo catalítico. Sugere-se que a fase de WO_3 coexista, e esta deve explicar sua excelente fotoatividade catalítica.

Na fotodegradação da ATZ foi observado que as amostras contendo maior nível

do dopante W promoveram quase a degradação completa, e apresentaram resultados muito superiores aos apresentados pelas puras, TiO₂-T700 e P25. A amostra 2,0W-TiO₂ proporcionou a melhor fotodegradação sendo obtido um valor de DQO= 43,02 mg/L, indicando provavelmente que a ATZ foi mais degradada ou outros produtos formados foram degradados na reação.

Trabalhos futuros deverão ser desenvolvidos a respeito do emprego do TiO₂ modificado por meio de incorporações para realização de estudos fotocatalíticos frente a degradação de outros poluentes orgânicos.

10 Referência Bibliográfica

1. ONU. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/acao/populacao-mundial> Acessado em 06 de outubro de 2019. (2019).
2. MACEDO, J. A. B. *Introdução a Química Ambiental. Química & Meio Ambiente & Sociedade, 1ª Edição, p. 191-259, 2002.*
3. FAPESP. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/2018/09/18/folheie-a-edicao-271>, Acessado em 06 de outubro de 2019. (2019).
4. IBAMA. INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS - IBAMA. Brasil: *Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins*, conforme art. 41 do Decreto nº 4.074/2002. (2018).
5. Stenersen, J. *Chemical pesticides: mode of action and toxicology*. (2004).
6. McMurray, T. A., Dunlop, P. S. M. & Byrne, J. A. *The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO₂ films*. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **182**, 43–51 (2006).
7. Fujishima, A., Rao, T. N. & Tryk, D. A. *Titanium dioxide photocatalysis*. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **1**, 1–21 (2000).
8. Fujishima, A. & Honda, K. *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. *Nature* **238**, 37–38 (1972).
9. Stenton, R. & Roach, W. A. *A QUANTITATIVE STUDY OF THE INSECTICIDAL PROPERTIES OF DERRIS ELLIPTICA (TUBA ROOT)*.
10. Prado Alves Filho, J. *Uso de agrotóxicos no Brasil: controle social e interesses corporativos*. (2002).
11. Ballantyne, B. *Clinical and Experimental Toxicology of Organophosphates and Carbamates* Foreword by :
12. M. Brady, L. *The Invention of Ecocide: Agent Orange, Vietnam, and the Scientists Who Changed the Way We Think about the Environment by David Zierler (review)*. *Journal of Cold War Studies* **16**, (2014).
13. Marrs, T. C. and Dewgurst, I. *Toxicology of pesticides. In General and Applied Toxicology. Occupational and Environmental* **51**, (1999).
14. Londres, F. *AGROTÓXICOS NO BRASIL um guia para ação em defesa da vida*. (2017).
15. g1.globo.com. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2019/05/26/ritmo-de-liberacao-de-agrotoxicos-em-2019-e-o-maior-ja-registrado>. , Acessado em 06 de outubro de 2019 *Ritmo de liberação de agrotóxicos em 2019 é o maior já registrado. G1*. (2019).
16. Michael F. Waxman. *CRC Handbook of Pesticides*. (1998).
17. FIFRA. CHAPTER 6—*INSECTICIDES AND ENVIRONMENTAL PESTICIDE CONTROL*. (1959).
18. BRASIL. Decreto nº 4074, de 04 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre pesquisa, experimentação, produção, embalagem e rotulagem, transporte, armazenamento, comercialização, propaganda comercial, utilização, import. (2002).
19. Matthews, G. *The Pesticide Manual: C.D.S. Tomlin; BCPC Publications, Berkshire, UK, 2000, 1276 pp., ISBN 1-901396-12-6. Crop Protection* **20**, (2001).
20. Koskinen, W. C. & Banks, P. A. *Soil Movement and Persistence of Triazine Herbicides. The Triazine Herbicides* (2008). doi:10.1016/B978-044451167-

- 6.50027-1
21. Mayoufi, A., Faouzi, M., Ahmed, O. & Houas, A. *Comptes Rendus Chimie Synthesis , characterization and photocatalytic performance of W , N , S-tri-doped TiO₂ under visible light irradiation*. *Comptes rendus - Chim.* (2015). doi:10.1016/j.crci.2015.02.009
 22. Agrolink. Disponível em: https://www.agrolink.com.br/colunistas/coluna/2000-2018---evolucao-da-producao-e-venda-de-etanol-no-brasil_412862.html, Acessado em 09 de outubro de 2019. (2019).
 23. G1.globo.com. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2019/04/24/brasil-produz-recorde-de-etanol-na-safra-201819.ghtml>, Acessado em 17 de outubro de 2019. (2019).
 24. Investopedia. Disponível em: <https://www.investopedia.com/articles/markets-economy/090316/6-countries-produce-most-corn.asp>, Acessado em 17 de outubro de 2019. (2019).
 25. IBAMA. Fonte: IBAMA / Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto nº 4.074/2002. (2018).
 26. Marrs, T. & Ballantyne, B. *Pesticide Toxicology and International Regulation*. (2004).
 27. Bigda, R. J. *Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment*. *Chem. Eng. Prog.* **89**, 62 – 66 (1995).
 28. Nogueira, R. F. P. & Jardim, W. F. *A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental*. *Quim. Nova* **21**, 69–72 (1998).
 29. Jardim, W. *Processos Oxidativos Avançados, Conceitos Teóricos. Caderno Temático 3*. **03**, (2004).
 30. Domènech, X., Jardim, W. F. & Litter, M. I. *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Elimin. Contam. por Fotocatalisis Heterogénea* 3–26 (2001). doi:10.1016/j.cej.2015.07.090
 31. Ge, L. & Xu, M. *Influences of the Pd doping on the visible light photocatalytic activities of InVO₄-TiO₂ thin films*. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **131**, 222–229 (2006).
 32. Dobosz, A. & Sobczyński, A. *The influence of silver additives on titania photoactivity in the photooxidation of phenol*. *Water Res.* **37**, 1489–1496 (2003).
 33. Gao, B., Ma, Y., Cao, Y., Yang, W. & Yao, J. *Great enhancement of photocatalytic activity of nitrogen-doped titania by coupling with tungsten oxide*. *J. Phys. Chem. B* **110**, 14391–14397 (2006).
 34. Arques, A., Amat, A. M., García-Ripoll, A. & Vicente, R. *Detoxification and/or increase of the biodegradability of aqueous solutions of dimethoate by means of solar photocatalysis*. *J. Hazard. Mater.* **146**, 447–452 (2007).
 35. Rehman, S., Ullah, R., Butt, A. M. & Gohar, N. D. *Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active*. *J. Hazard. Mater.* **170**, 560–569 (2009).
 36. Fouad, D. M. & Mohamed, M. B. *Comparative study of the photocatalytic activity of semiconductor nanostructures and their hybrid metal nanocomposites on the photodegradation of malathion*. *J. Nanomater.* **2012**, (2012).
 37. Xu, H. Y. *et al.* *Room-temperature ferromagnetism in (Mn, N)-codoped ZnO thin films prepared by reactive magnetron cosputtering*. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 1–4 (2006).
 38. Lin, H.-F., Liao, S.-C. & Hung, S.-W. *The dc thermal plasma synthesis of ZnO nanoparticles for visible-light photocatalyst*. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*

- 174, 82–87 (2005).
39. Vaiano, V. *et al.* **Photocatalytic H₂ production from glycerol aqueous solutions over fluorinated Pt-TiO₂ with high {001} facet exposure.** *Journal Photochem. Photobiol. A Chem.* (2018). doi:10.1016/j.jphotochem.2018.07.032
 40. Gaya, U. I. **Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids, (2005).**
 41. Fox, M. A. & Dulay, M. T. Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev.* **93**, 341–357 (1993).
 42. Pelizzetti, E., Minero, C., Carlin, V. & Borgarello, E. **Photocatalytic soil decontamination.** *Chemosphere* **25**, 343–351 (1992).
 43. Topalov, A., Molnár-Gábor, D., Kosanić, M. & Abramović, B. **Photomineralization of the herbicide mecoprop dissolved in water sensitized by TiO₂.** *Water Res.* **34**, 1473–1478 (2000).
 44. Blanco, J. *et al.* **PURIFICACIÓN DE AGUAS POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA: ESTADO DEL ARTE.** (2018).
 45. Fujishima, A., Zhang, X. & Tryk, D. A. **TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena.** *Surf. Sci. Rep.* **63**, 515–582 (2008).
 46. Doerffler, W. & Hauffe, K. **Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces.** *J. Catal.* **3**, 156–170 (1964).
 47. Wen, M., Mori, K., Kuwahara, Y., An, T. & Yamashita, H. **Design and architecture of metal organic frameworks for visible light enhanced hydrogen production.** *Appl. Catal. B Environ.* **218**, 555–569 (2017).
 48. Henderson, M. A. **A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis.** *Surf. Sci. Rep.* **66**, 185–297 (2011).
 49. Frank, S. N. & Bard, A. J. **Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders.** *J. Phys. Chem.* **81**, 1484–1488 (1977).
 50. Pruden, A. L. & Ollis, D. F. **Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water.** *J. Catal.* **82**, 404–417 (1983).
 51. Braslavsky, S. E. **PHOTOCHEMISTRY GLOSSARY OF TERMS USED IN PHOTOCHEMISTRY.** **79**, 293–465 (2007).
 52. Serpone, N., Salinaro, A., Horikoshi, S. & Hidaka, H. **Beneficial Effects of Photo-Inactive Titanium Dioxide Specimens on Plasmid DNA, Human Cells and Yeast Cells Exposed to UVA/UVB Simulated Sunlight.** *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **179**, 200–212 (2006).
 53. Gaya, U. I. & Abdullah, A. H. **Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems.** *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **9**, 1–12 (2008).
 54. Jeon, M. S., Lee, T. K., Kim, D. H., Joo, H. & Kim, H. T. **The enhancement of redox reactions with mixed oxide catalysts by the sol — gel process.** **57**, 217–227 (1999).
 55. Sivula, K., Le Formal, F. & Grätzel, M. **Solar water splitting: Progress using hematite (α-Fe₂O₃) photoelectrodes.** *ChemSusChem* **4**, 432–449 (2011).
 56. Byrne, C., Subramanian, G. & Pillai, S. C. **Recent advances in photocatalysis for environmental applications.** *J. Environ. Chem. Eng.* **6**, 3531–3555 (2018).
 57. Diebold, U. **The surface science of titanium dioxide.** *SuDiebold, U.* (2003). *Surf. Sci. Titan. dioxide. Surf. Sci. Reports*, 48(5-8), 53–229. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572902001000rface> *Sci. Reports* **48**, 53–229 (2003).

58. Minami, T. *Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes*. *Semicond. Sci. Technol.* **20**, (2005).
59. Ameta, R. & Ameta, S. C. *PHOTOCATALYSIS Principles and Applications*. (2017).
60. Dillert, B. R., Vollmer, S. & Schober, M. *Photocatalytic Treatment of an Industrial Wastewater in the Double-Skin Sheet Reactor*. **22**, 931–934 (1999).
61. Blake, J. *Overcoming the 'value - action gap' in environmental policy: Tensions between national policy and local experience* *Overcoming the ' Value-Action Gap ' in Environmental Policy: tensions between national policy and local experience*. **9839**, (2007).
62. Chen, X. & Mao, S. S. *Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications*. *Chem. Rev.* **107**, 2891–2959 (2007).
63. Zhanqi, G., Shaogui, Y., Na, T. & Cheng, S. *Microwave assisted rapid and complete degradation of atrazine using TiO₂ nanotube photocatalyst suspensions*. *J. Hazard. Mater.* **145**, 424–430 (2007).
64. Burda, C. *et al.* *Enhanced nitrogen doping in TiO₂ nanoparticles*. *Nano Lett.* **3**, 1049–1051 (2003).
65. Ge, L., Xu, M. & Fang, H. *Preparation and characterization of silver and indium vanadate co-doped TiO₂ thin films as visible-light-activated photocatalyst*. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **40**, 65–73 (2006).
66. Rosario, A. V. & Pereira, E. C. *The role of Pt addition on the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles: The limit between doping and metallization*. *Appl. Catal. B Environ.* **144**, 840–845 (2014).
67. Moslah, C., Mousdis, G. A., Kandyla, M., Petropoulou, G. & Ksibi, M. *Photocatalytic Properties of TiO₂ Thin Films Doped With Noble Metals (Ag, Au, Pd and Pt) for Water Decontamination*. (2017).
68. Hashimoto, K., Irie, H. & Fujishima, A. *TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects*. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 8269–8285 (2005).
69. Pan, J. H. *et al.* *Porous photocatalysts for advanced water purifications*. *J. Mater. Chem.* **20**, 4512 (2010).
70. Kittel, C. *Solid State Physics* -. (2005).
71. Nowotny, M. K. & Nowotny, J. *Solid State Chemistry and Photocatalysis*.
72. Madou, M. J. & Morrison, S. R. *Chemical Sensing with Solid State Devices*. (1989).
73. R, J. H. & E., H. H. *Solid State Physics*. (2010).
74. Tilley, R. J. D. *Understanding Solids, The Science of Materials*. (2013).
75. Nowotny, J. *Oxide Semiconductors for Solar Energy Conversion*. (2012).
76. Nowotny, J., Bak, T., Nowotny, M. K. & Sheppard, L. R. *TiO₂ Surface Active Sites for Water Splitting*. **2**, 18492–18495 (2006).
77. Neville, R. C. *Solar Energy Conversion*. (1995).
78. Hagen, J. *Industrial Catalysis : A Practical Approach*. (2006).
79. Willie, G. A *comprehensive dictionary of chemistry*. (2010).
80. Rohatgi-Mukherjee, K. K. *Fundamentals of Photochemistry*. (1978).
81. Swaddle, T. W. *Inorganic Chemistry- An Industrial and Environmental Perspective*. (1997).
82. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. & Bahnemann, D. W. *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*. *Chem. Rev.* **95**, 69–96 (1995).
83. Qourzal, S., Tamimi, M., Assabbane, A. & Ait-Ichou, Y. *Photocatalytic degradation and adsorption of 2-naphthol on suspended TiO₂ surface in a dynamic reactor*. *J. Colloid Interface Sci.* **286**, 621–626 (2005).

84. Kröger, F. A. & Vink, H. J. ***Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids***. *Solid State Phys. - Adv. Res. Appl.* **3**, 307–435 (1956).
85. Suri, R. P. S. *et al.* All use subject to JSTOR ***Terms and Conditions Heterogeneous hazardous photocatalytic contaminants organic oxidation in water of of approximately***. **65**, 665–673 (2015).
86. Okamoto, K., Yamamoto, Y., Tanaka, H., Tanaka, M. & Itaya, A. ***Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over TiO₂ Powder***. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **58**, 2015–2022 (1985).
87. Grätzel, M. (1989). ***Heterogeneous photochemical electron transfer***. Boca Raton, Fla: CRC Press. (1989).
88. Mills, A., Davies, R. H. & Worsley, D. ***Water purification by semiconductor photocatalysis***. *Chem. Soc. Rev.* **22**, 417 (1993).
89. Mills, A. & Le Hunte, S. ***An overview of semiconductor photocatalysis***. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **108**, 1–35 (1997).
90. Matthews, R. W. ***Photooxidative degradation of coloured organics in water using supported catalysts. TiO₂ on sand***. *Water Res.* **25**, 1169–1176 (1991).
91. Akpan, U. G. & Hameed, B. H. ***Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review***. *J. Hazard. Mater.* **170**, 520–529 (2009).
92. Cheng, M. *et al.* ***Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review***. *Chem. Eng. J.* **284**, 582–598 (2016).
93. Tryba, B., Toyoda, M., Morawski, A. W., Nonaka, R. & Inagaki, M. ***Photocatalytic activity and OH radical formation on TiO₂ in the relation to crystallinity***. *Appl. Catal. B Environ.* **71**, 163–168 (2007).
94. Nosaka, Y. & Nosaka, A. Y. ***Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis***. *Chem. Rev.* **117**, 11302–11336 (2017).
95. Davis, A. P. & Huang, C. P. ***Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process***. *Water Science and Technology* **21**, (1989).
96. Wei, T. & Wan, C. ***Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Phenol with Titanium Dioxide Powders***. *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 1293–1300 (1991).
97. Oliveros, E., Legrini, O., Hohl, M., Müller, T. & Braun, A. M. ***Industrial waste water treatment: Large scale development of a light-enhanced Fenton reaction***. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **36**, 397–405 (1997).
98. Gogate, P. R. & Pandit, A. B. ***A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods***. *Adv. Environ. Res.* **8**, 553–597 (2004).
99. Carp, O., Huisman, C. L. & Reller, A. ***Photoinduced reactivity of titanium dioxide***. *Prog. Solid State Chem.* **32**, 33–177 (2004).
100. Leon M. Dorfman. ***Book-Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solutions***.
101. Shah, F. A., Grandfield, K. & Palmquist, A. ***9 - Laser surface modification and the tissue-implant interface***. *Laser Surface Modification of Biomaterials* (Elsevier Ltd, 2016). doi:10.1016/B978-0-08-100883-6.00009-5
102. Rouquerol, J., Sing, K. S. W. & Llewellyn, P. ***11 Adsorption by Metal Oxides***. *Adsorption by Powders and Porous Solids* (Elsevier Ltd., 2014). doi:10.1016/B978-0-08-097035-6.00011-5
103. Chaplin, B. P. ***Environmental Science Processes & Impacts Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications***. **1**, 1182–1203 (2014).
104. Liu, Y., Li, Z., Green, M., Just, M. & Li, Y. Y. ***Titanium dioxide nanomaterials***

for photocatalysis.

105. Linsebigler, A. L., Lu, G. & Yates, J. T. *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*. *Chem. Rev.* **95**, 735–758 (1995).
106. Diebold, U. *The surface science of titanium dioxide*. SuDiebold, U. (2003). *Surf. Sci. Titan. dioxide. Surf. Sci. Reports*, 48(5-8), 53–229. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572902001000rface> *Sci. Reports* **48**, 53–229 (2003).
107. Navrotsky, A., Jamieson, J. C. & Kleppa, O. J. *Enthalpy of transformation of a high-pressure polymorph of titanium dioxide to the rutile modification*. *Science* **158**, 388–9 (1967).
108. Garvie, R. C. *The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect*. *J. Phys. Chem.* **69**, 1238–1243 (1965).
109. kumar1992.pdf.
110. John C. Jamieson and Bart Olinger 1477, M. *Pressure-temperature studies of anatase, brookite, rutile, and TiO₂(II); A discussion*. **54**, (1968).
111. Pedraza, F. & Vazquez, A. *Obtention of TiO₂ rutile at room temperature through direct oxidation of TiCl₃*. *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 445–448 (1999).
112. Gartner, M. *et al. Spectroellipsometric characterization of sol-gel TiO₂-CuO thin coatings*. *Thin Solid Films* **455–456**, 417–421 (2004).
113. Matsumoto, Y., Ishikawa, Y., Nishida, M. & Ii, S. ChemInform Abstract: *A New Electrochemical Method to Prepare Mesoporous Titanium(IV) Oxide Photocatalyst Fixed on Alumite Substrate*. *ChemInform* **31**, no-no (2010).
114. M. Pechini (1967).
115. Rosario, A. V. & Pereira, E. C. *The effect of composition variables on precursor degradation and their consequence on Nb₂O₅ film properties prepared by the Pechini Method*. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **38**, 233–240 (2006).
116. Rabelo, A. C. *et al. Catalytic Wet Air Oxidation of Methyl Orange Onto Pt and Pt-TiO₂*. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **16**, 10040–10047 (2016).
117. Rengaraj, S. & Li, X. Z. *Photocatalytic degradation of bisphenol A as an endocrine disruptor in aqueous suspension using Ag-TiO₂ catalysts*. *Int. J. Environ. Pollut.* **27**, 20–37 (2006).
118. Lv, K., Xiang, Q. & Yu, J. *Effect of calcination temperature on morphology and photocatalytic activity of anatase TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets*. *Appl. Catal. B Environ.* **104**, 275–281 (2011).
119. Bulatov, A. V. & Khidekel', M. L. *Decomposition of water exposed to UV light in the presence of platinized titanium dioxide*. 1976 (1976).
120. Nosaka, Y., Norimatsu, K. & Miyama, H. *The function of metals in metal-compounded semiconductor photocatalysts*. *Chem. Phys. Lett.* **106**, 128–131 (1984).
121. Crittenden, J. C., Liu, J., Hand, D. W. & Perram, D. L. *Photocatalytic Oxidation of Chlorinated Hydrocarbons in Water*. *War. Res* **31**, 429–438 (1997).
122. Wenderich, K. & Mul, G. *Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review*. (2016). doi:10.1021/acs.chemrev.6b00327
123. Vamathevan, V., Tse, H., Amal, R., Low, G. & Mcevoy, S. *Effects of Fe³⁺ and Ag⁺ ions on the photocatalytic degradation of sucrose in water*. **68**, 201–208 (2001).
124. Sung-Suh, H. M., Choi, J. R., Hah, H. J., Koo, S. M. & Bae, Y. C. *Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO₂ under visible and UV light irradiation*. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **163**, 37–44

- (2004).
125. Dahl, M., Liu, Y. & Yin, Y. *Composite Titanium Dioxide Nanomaterials*.pdf. *Am. Chem. Soc.* 985–9889 (2014).
 126. Xiang, Q., Yu, J. & Jaroniec, M. *Graphene-based semiconductor photocatalysts*. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 782–796 (2012).
 127. Chen, X., Shen, S., Guo, L. & Mao, S. S. *Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation*. *Chem. Rev.* **110**, 6503–6570 (2010).
 128. Szabó-Bárdos, E., Czili, H. & Horváth, A. *Photocatalytic oxidation of oxalic acid enhanced by silver deposition on a TiO₂ surface*. *J. Photochem. Photobiol. A* **154**, 195–201 (2003).
 129. Arabatzis, I. M. *et al.* *Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange*. **42**, 187–201 (2003).
 130. Wang, K.-P. & Teng, H. *Zinc-doping in TiO₂ films to enhance electron transport in dye-sensitized solar cells under low-intensity illumination*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 9489 (2009).
 131. Liu, G. *et al.* *Unique Electronic Structure Induced High Photoreactivity of Sulfur-Doped Graphitic C₃N₄*. 11642–11648 (2010).
 132. Yu, J., Dai, G. & Huang, B. *Fabrication and characterization of visible-light-driven plasmonic photocatalyst Ag/AgCl/TiO₂ nanotube arrays*. *J. Phys. Chem. C* **113**, 16394–16401 (2009).
 133. Yu, J. C., Yu, J., Ho, W., Jiang, Z. & Zhang, L. *Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders*. *Chem. Mater.* **14**, 3808–3816 (2002).
 134. Choi, W., Termin, A. & Hoffmann, M. R. *The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics*. 13669–13679 (1994).
 135. Cao, Y. *et al.* *Improved photocatalytic activity of Sn⁴⁺*. 218–222 (2004).
 136. Chen, X. & Burda, C. *Photoelectron spectroscopic investigation of nitrogen-doped titania nanoparticles*. *J. Phys. Chem. B* **108**, 15446–15449 (2004).
 137. Yuan, J. *et al.* *Doping mode, band structure and photocatalytic mechanism of B-N-codoped TiO₂*. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 7335–7342 (2011).
 138. Zangeneh, H., Zinatizadeh, A. A. L., Habibi, M., Akia, M. & Isa, M. H. *Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides : A comparative review*. **26**, 1–36 (2015).
 139. B, J. P. C. *et al.* *Instructions for use Preparation of Polycrystalline TiO₂ Photocatalysts Impregnated with Various Transition Metal Ions : Characterization and Photocatalytic Activity for the Degradation of*. *J. Phys. Chem. C* **106**, 637–645 (2001).
 140. Martin, S. T., Morrison, C. L. & Hoffmann, M. R. q) O , . 13695–13704 (1994).
 141. I. Litter, M. & Quici, N. *Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. *Recent Patents Eng.* **4**, 217–241 (2010).
 142. Wilke, K. & Breuer, H. D. *The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania*. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **121**, 49–53 (1999).
 143. Kuznetsov, V. N. & Serpone, N. *Visible light absorption by various titanium dioxide specimens*. *J. Phys. Chem. B* **110**, 25203–25209 (2006).
 144. Dai, K., Peng, T., Chen, H., Liu, J. & Zan, L. *Photocatalytic Degradation of Commercial Phoxim over La-Doped TiO₂ Nanoparticles in Aqueous Suspension*. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 1540–1545 (2009).
 145. De La Cruz Romero, D., Torres, G. T., Arévalo, J. C., Gomez, R. & Aguilar-

- Elguezabal, A. *Synthesis and characterization of TiO₂ doping with rare earths by sol-gel method: Photocatalytic activity for phenol degradation*. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **56**, 219–226 (2010).
146. Wang, Q., Xu, S. & Shen, F. *Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts co-doped with iron (III) and lanthanum for the degradation of organic pollutants*. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 7671–7677 (2011).
147. Li, G., Liu, C. & Liu, Y. *Different effects of cerium ions doping on properties of anatase and rutile TiO₂*. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 2481–2486 (2006).
148. Liu, C., Tang, X., Mo, C. & Qiang, Z. *Characterization and activity of visible-light-driven TiO₂ photocatalyst codoped with nitrogen and cerium*. *J. Solid State Chem.* **181**, 913–919 (2008).
149. Santiago-Morales, J. *et al.* *Transformation products and reaction kinetics in simulated solar light photocatalytic degradation of propranolol using Ce-doped TiO₂*. *Appl. Catal. B Environ.* **129**, 13–29 (2013).
150. Wang, Y. *et al.* *The preparation, characterization, photoelectrochemical and photocatalytic properties of lanthanide metal-ion-doped TiO₂ nanoparticles*. *J. Mol. Catal. A Chem.* **151**, 205–216 (2000).
151. Tong, T. *et al.* *Preparation of Ce-TiO₂ catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide based on esterification reaction and study on its photocatalytic activity*. *J. Colloid Interface Sci.* **315**, 382–388 (2007).
152. Belver, C., Han, C., Rodriguez, J. J. & Dionysiou, D. D. *Innovative W-doped titanium dioxide anchored on clay for photocatalytic removal of atrazine*. *Catal. Today* **280**, 21–28 (2017).
153. Burgeth, G. & Kisch, H. *Photocatalytic and photoelectrochemical properties of titania-chloroplatinate(IV)*. *Coord. Chem. Rev.* **230**, 41–47 (2002).
154. Yang, D. *et al.* *Electrochemical synthesis of metal and semimetal nanotube-nanowire heterojunctions and their electronic transport properties*. *Chem. Commun.* **1**, 1733–1735 (2007).
155. Mauro, L., Luca, C. & Elena, A. *Photocatalytic activity of TiO₂-WO₃ mixed oxides in relation to electron transfer efficiency*. *Applied Catal. B, Environ.* (2016). doi:10.1016/j.apcatb.2016.01.004
156. Gupta, S. M. & Tripathi, M. *A review of TiO₂ nanoparticles*. *Chinese Sci. Bull.* **56**, 1639–1657 (2011).
157. Cui, H., Dwight, K., Soled, S. & Wold, A. *Surface acidity and photocatalytic activity of Nb₂O₅/TiO₂ photocatalysts*. *Journal of Solid State Chemistry* **115**, 187–191 (1995).
158. Lin, W.-C. & Lin, Y.-J. *Effect of Vanadium(IV)-Doping on the Visible Light-Induced Catalytic Activity of Titanium Dioxide Catalysts for Methylene Blue Degradation*. *Environ. Eng. Sci.* **29**, 447–452 (2012).
159. Sato, S. *Photocatalytic activity of NO_x-doped TiO₂ in the visible light region*. *Chem. Phys. Lett.* **123**, 126–128 (1986).
160. Asahi, R. *Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides*. *Science (80-)*. **293**, 269–271 (2001).
161. Di Valentin, C. *et al.* *N-doped TiO₂: Theory and experiment*. *Chem. Phys.* **339**, 44–56 (2007).
162. Irie, H., Watanabe, Y. & Hashimoto, K. *Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO_{2-x}N_x Powders*. *J. Phys. Chem. B* **107**, 5483–5486 (2003).
163. Ihara, T., Miyoshi, M., Iriyama, Y., Matsumoto, O. & Sugihara, S. *Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and*

- by nitrogen doping. Appl. Catal. B Environ.* **42**, 403–409 (2003).
164. Asahi, R., Morikawa, T., Irie, H. & Ohwaki, T. *Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: Designs, developments, and prospects. Chem. Rev.* **114**, 9824–9852 (2014).
 165. Li, D. & Haneda, H. *Synthesis of nitrogen-containing ZnO powders by spray pyrolysis and their visible-light photocatalysis in gas-phase acetaldehyde decomposition. J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **155**, 171–178 (2003).
 166. Wang, W. *et al. Photocatalytic Degradation of Atrazine by Boron-Doped TiO₂ with a Tunable Rutile/Anatase Ratio. "Applied Catal. B, Environ.* (2016). doi:10.1016/j.apcatb.2016.05.009
 167. Wang-chao, C. *TiO₂/Dye/Electrolyte Interface Modification for Dye-Sensitized Solar Cells.* **29**, 1851–1864 (2013).
 168. Numata, Y., Yang, X. & Han, L. *Cosensitization of Ruthenium - Polypyridyl Dyes with Organic Dyes in Dye-sensitized Solar Cell s.* 1–2 (2013). doi:10.1246/cl.130701
 169. Singh, V. K., Kanaparthi, R. K. & Giribabu, L. *Emerging molecular design strategies of unsymmetrical phthalocyanines for dye-sensitized solar cell applications.* 6970–6984 (2014). doi:10.1039/c3ra45170d
 170. Peng, F., Cai, L., Huang, L., Yu, H. & Wang, H. *Preparation of nitrogen-doped titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity using a facile hydrothermal method. J. Phys. Chem. Solids* **69**, 1657–1664 (2008).
 171. Jiang, D., Xu, Y., Wu, D. & Sun, Y. *Visible-light responsive dye-modified TiO₂ photocatalyst. J. Solid State Chem.* **181**, 593–602 (2008).
 172. Pechini, M. P. *Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobate and Coating Method Using the Same To Form a Capacitor. Claims. (Cl 434,* 117–215 (1967).
 173. LESSING, P. A. *Mixed cation oxide powders via polymeric precursors. Ceram. Bull* **68** (5), 1002–1007 (1989).
 174. Tai, L. & Lessing, P. A. *Modified resin-intermediate processing of perovskite powders : Part I. Optimization of polymeric precursors.* (1992).
 175. Kakihana, M. *Invited Review " Sol-Gel " Preparation of High Temperature Superconducting Oxides **. (1996).
 176. Zarpon, L., Abate, G., Santos, L. B. O. d & Masini, J. C. *Montmorillonite as an adsorbent for extraction and concentration of atrazine, propazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine and hydroxyatrazine. Anal. Chim. Acta* **579**, 81–87 (2006).
 177. A. C. Larson. *General structure analysis system (gsas)*, Los Alamos National Laboratory Repor LAUR (2000) 86_748.
 178. R. A. Yung. *The Rietveld Method. Monographs on Crystallography*, Vol. 5, Oxford Science Pub., 1993.
 179. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. *Gases in Multimolecular Layers.* **407**, (1936).
 180. Zaleska, A. *Doped-TiO₂ : A Review. Recent Patents Eng.* 2008, 2, 157-164 157–164 (2008). doi:1872-2121/08
 181. Scanlon, D. O. *et al. Band alignment of rutile and anatase TiO₂.* **12**, 10–13 (2013).
 182. Liu, L., Zhao, H., Andino, J., Li, Y. & J. *Photocatalytic CO₂ Reduction with H₂O on TiO₂ Nanocrystals : Comparison of Anatase , Rutile , and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry.* (2012). doi:10.1021/cs300273q

183. Kislov, N. *et al.* **Photocatalytic Degradation of Methyl Orange over Single Crystalline ZnO : Orientation Dependence of Photoactivity and Photostability of ZnO.** 3310–3315 (2009).
184. Lowekamp, J. B. *et al.* **Anisotropic Photochemical Reactivity of Bulk TiO₂ Crystals.** **5647**, 7323–7327 (1998).
185. Pan, J., Liu, G., Qing, G., Lu, M. & Cheng, H. **On the True Photoreactivity Order of {001}, {010}, and {101} Facets of.** 2133–2137 (2011). doi:10.1002/anie.201006057
186. Wilson, J. N. & Idriss, H. **Effect of surface reconstruction of TiO₂ (001) single crystal on the photoreaction of acetic acid.** **214**, 46–52 (2003).
187. Tao, J., Luttrell, T. & Batzill, M. A two-dimensional phase of TiO₂ with a reduced bandgap. *Nat. Chem.* **3**, 296–300 (2011).
188. Xu, M., Gao, Y., Moreno, E. M., Kunst, M. & Muhler, M. **Photocatalytic Activity of Bulk TiO₂ Anatase and Rutile Single Crystals Using Infrared Absorption Spectroscopy.** **138302**, 1–4 (2011).
189. Rosario, A. V. & Pereira, E. C. **The role of Pt addition on the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles: The limit between doping and metallization.** *Appl. Catal. B Environ.* **144**, 840–845 (2014).
190. Samuels, M., Mor, O. & Rytwo, G. **Metachromasy as an indicator of photostabilization of methylene blue adsorbed to clays and minerals.** *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **121**, 23–26 (2013).
191. Bhosale, R. R. *et al.* **Solar photocatalytic degradation of methylene blue using doped TiO₂ nanoparticles.** *Sol. Energy* **103**, 473–479 (2014).
192. Komaraiah, D. *et al.* **Structural, optical and photoluminescence studies of sol-gel synthesized pure and iron doped TiO₂ photocatalysts.** *Ceram. Int.* **45**, 25060–25068 (2019).
193. Barmeh, A., Nilforoushan, M. R. & Otroj, S. **Photocatalytic and self-cleaning properties of glazed ceramic tiles coated with TiO₂ and Al-doped TiO₂ thin films.** *J. Aust. Ceram. Soc.* 22–24 (2019). doi:10.1007/s41779-019-00322-w
194. Tariq, M. K., Riaz, A., Khan, R., Wajid, A. & Haq, H. **Comparative study of Ag , Sn or Zn doped TiO₂ thin films for photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange Comparative study of Ag, Sn or Zn doped TiO₂ thin films for photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange.** (2019).
195. Liang, J. *et al.* **Preparation and photocatalytic property of Ce³⁺ -doped titanium dioxide nanotubes.** *Inorg. Nano-Metal Chem.* **47**, 143–147 (2017).
196. Mohd Yatim, A. A. *et al.* **Vanadium and Nitrogen Co-Doped Titanium Dioxide (TiO₂) with Enhanced Photocatalytic Performance: Potential in Wastewater Treatment .** *J. Nanosci. Nanotechnol.* **20**, 741–751 (2019).
197. Reda, S. M., Khairy, M. & Mousa, M. A. **Photocatalytic activity of nitrogen and copper doped TiO₂ nanoparticles prepared by microwave-assisted sol-gel process.** *Arab. J. Chem.* (2016). doi:10.1016/j.arabjc.2017.02.002
198. Benjwal, P. & Kar, K. K. **One-step synthesis of Zn doped titania nanotubes and investigation of their visible photocatalytic activity.** *Mater. Chem. Phys.* **160**, 279–288 (2015).
199. Chen, J. *et al.* **Adsorption of polythiophene/TiO₂ composite for Zn (II), Pb (II) and Cu (II): Selectivity and synergistic effect investigation.** *Appl. Surf. Sci.* **459**, 318–326 (2018).
200. Nair, R. G. *et al.* **The role of surface O-vacancies in the photocatalytic oxidation of Methylene Blue by Zn-doped TiO₂: A Mechanistic approach.** *Journal Photochem. Photobiol. A Chem.* (2017). doi:10.1016/j.jphotochem.2017.05.016

201. Herath, I., Perera, I. & Hettiarachchi, C. *One-pot synthesis of highly dye impregnated TiO₂ nanoparticles for improved white light photo-degradation*. *Pigment Resin Technol.* **1**, 1–10 (2019).
202. Zuo, J. *et al.* *Synergistic photoelectrochemical performance of La-doped RuO₂-TiO₂/Ti electrodes*. *Appl. Surf. Sci.* **502**, (2020).
203. Chelli, V. R., Chakraborty, S. & Golder, A. K. *Ag-doping on TiO₂ using plant-based glycosidic compounds for high photonic efficiency degradative oxidation under visible light*. *J. Mol. Liq.* **271**, 380–388 (2018).
204. Liu, X. *et al.* *A facile solvothermal approach for the synthesis of novel W-doped TiO₂ nanoparticles/reduced graphene oxide composites with enhanced photodegradation performance under visible light irradiation*. *New J. Chem.* **41**, 13382–13390 (2017).
205. Paula, L. F., Hofer, M., Lacerda, V. P. B., Bahnemann, D. W. & Patrocínio, A. O. T. *Unraveling the photocatalytic properties of TiO₂/WO₃ mixed oxides*. *Photochem. Photobiol. Sci.* **18**, 2469–2483 (2019).
206. Song, Y. S., Cho, N. I., Lee, M. H., Kim, B. Y. & Lee, D. Y. *Photocatalytic activity of W-doped TiO₂ nanofibers for methylene blue dye degradation*. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **16**, 1831–1833 (2016).
207. Shi, F. *et al.* *Hydrothermal synthesis of mesoporous WO₃-TiO₂ powders with enhanced photocatalytic activity*. *Adv. Powder Technol.* **26**, 1435–1441 (2015).
208. Pyachin, S. A. *et al.* *Hydrothermal synthesis of TiO₂/WO₃ compositions and their photocatalytic activity*. *Asia-Pacific Conf. Fundam. Probl. Opto- Microelectron.* **10176**, 101760M (2016).
209. Tan, D. *et al.* *Synthesis and characterisation of W–Bi–S-tridoped TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity*. *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)* **32**, 1673–1677 (2016).
210. Nguyen, C. H., Fu, C. & Juang, R. *Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO₂ photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways*. *J. Clean. Prod.* (2018). doi:10.1016/j.jclepro.2018.08.110
211. Wang, C. *et al.* *Platinum-nanoparticle-modified TiO₂ nanowires with enhanced photocatalytic property*. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 3373–3377 (2010).
212. Song, H., Jiang, H., Liu, X. & Meng, G. *Efficient degradation of organic pollutant with WO_x modified nano TiO₂ under visible irradiation*. **181**, 421–428 (2006).
213. Bahnemann, D. *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 2, Part L, Springer, Berlin, 1999, pp. 285–351.
214. Agrios, A. G. & Pichat, P. *Recombination rate of photogenerated charges versus surface area: Opposing effects of TiO₂ sintering temperature on photocatalytic removal of phenol, anisole, and pyridine in water*. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **180**, 130–135 (2006).
215. Wang, H., Wu, Y. & Xu, B. Q. *Preparation and characterization of nanosized anatase TiO₂ cuboids for photocatalysis*. *Appl. Catal. B Environ.* **59**, 139–146 (2005).
216. Nair, R. G. *et al.* *The role of surface O-vacancies in the photocatalytic oxidation of Methylene Blue by Zn-doped TiO₂: A Mechanistic approach*. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **345**, 36–53 (2017).
217. Budigi, L., Nasina, M. R. A. O., Shaik, K. & Amaravadi, S. *Structural and optical properties of zinc titanates synthesized by precipitation method*. **127**, 509–518 (2015).
218. Wu, J. C. S. & Chen, C. H. *A visible-light response vanadium-doped titania*

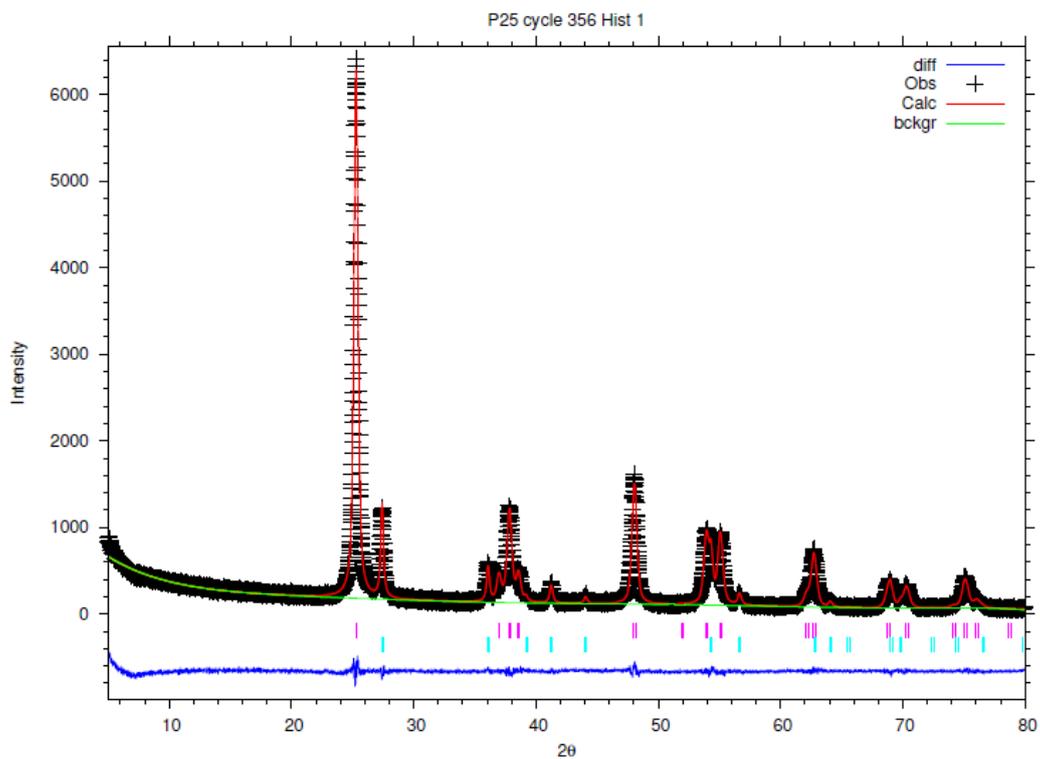
- nanocatalyst by sol-gel method. J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **163**, 509–515 (2004).
219. Djerad, S., Tifouti, L., Crocoll, M. & Weisweiler, W. *Effect of vanadia and tungsten loadings on the physical and chemical characteristics of V_2O_5 - WO_3/TiO_2 catalysts.* **208**, 257–265 (2004).
 220. Onfroy, T., Clet, G. & Houalla, M. *Acidity, Surface Structure, and Catalytic Performance of WO_x Supported on Monoclinic Zirconia.* 3345–3354 (2005).
 221. Plumejeau, S., Rivallin, M., Brosillon, S., Ayrat, A. & Boury, B. *M-Doped TiO_2 and $TiO_2 - MxOy$ Mixed Oxides ($M = V, Bi, W$) by Reactive Mineralization of Cellulose – Evaluation of Their Photocatalytic Activity.* 1200–1205 (2016). doi:10.1002/ejic.201501293
 222. Lu, B., Li, X., Wang, T., Xie, E. & Xu, Z. *WO_3 nanoparticles decorated on both sidewalls of highly porous TiO_2 nanotubes to improve UV and visible-light photocatalysis.* *J. Mater. Chem. A* **1**, 3900–3906 (2013).
 223. Kang Yong Song *et al.* *Preparation of transparent particulate MoO_3/TiO_2 and WO_3/TiO_2 films and their photocatalytic properties.* *Chem. Mater.* **13**, 2349–2355 (2001).
 224. Grandcolas, M. *et al.* *Porogen template assisted TiO_2 rutile coupled nanomaterials for improved visible and solar light photocatalytic applications.* *Catal. Letters* **123**, 65–71 (2008).
 225. Nešić, J. *et al.* *Preparation, characterization and photocatalytic activity of lanthanum and vanadium co-doped mesoporous TiO_2 for azo-dye degradation.* *Journal Mol. Catal. A, Chem.* (2013). doi:10.1016/j.molcata.2013.05.018
 226. Ni, M., Á, M. K. H. L., Leung, D. Y. C. & Sumathy, K. *A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production.* **11**, 401–425 (2007).
 227. Ullah, I. *et al.* *Tuning the band gap of TiO_2 by tungsten doping for efficient UV and visible photodegradation of Congo red dye.* *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* (2018). doi:10.1016/j.saa.2018.06.046
 228. Bamwenda, G. R., Sayama, K. & Arakawa, H. *The effect of selected reaction parameters on the photoproduction of oxygen and hydrogen from a WO_3, Fe^{2+}, Fe^{3+} aqueous suspension.* **122**, 175–183 (1999).
 229. Li, D., Haneda, H., Hishita, S. & Ohashi, N. *Visible-light-driven nitrogen-doped TiO_2 photocatalysts: effect of nitrogen precursors on their photocatalysis for decomposition of gas-phase organic pollutants.* **117**, 67–75 (2005).
 230. Álvarez, P. M., Quiñones, D. H., Terrones, I., Rey, A. & Beltrán, F. J. *Insights into the removal of terbuthylazine from aqueous solution by several treatment methods.* *Water Res.* **98**, 334–343 (2016).
 231. Pérez, M. H. *et al.* *Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes.* *Appl. Catal. B Environ.* **64**, 272–281 (2006).
 232. Khan, J. A., He, X., Khan, H. M., Shah, N. S. & Dionysiou, D. D. *Oxidative degradation of atrazine in aqueous solution by $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$, $UV/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ and $UV/HSO_5^-/Fe^{2+}$ processes: A comparative study.* *Chem. Eng. J.* **218**, 376–383 (2013).
 233. Souza, B. S. *et al.* *Evaluation of UV/H_2O_2 for the disinfection and treatment of municipal secondary effluents for water reuse.* *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **88**, 1697–1706 (2013).
 234. Jawale, R. H., Dapurkar, O. & Gogate, P. R. *Treatment of atrazine containing wastewater using cavitation based hybrid treatment approaches.* *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* **130**, 275–283 (2018).

235. Khandarkhaeva, M., Batoeva, A., Aseev, D., Sizykh, M. & Tsydenova, O. **Oxidation of atrazine in aqueous media by solar-enhanced Fenton-like process involving persulfate and ferrous ion.** *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **137**, 35–41 (2017).
236. Pérez, M. H. *et al.* **Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes.** *Appl. Catal. B Environ.* **64**, 272–281 (2006).
237. Krýsová, H., Jirkovský, J., Krýsa, J., Mailhot, G. & Bolte, M. **Comparative kinetic study of atrazine photodegradation in aqueous $Fe(ClO_4)_3$ solutions and TiO_2 suspensions.** *Appl. Catal. B Environ.* **40**, 1–12 (2003).
238. Chan, K. H. & Chu, W. **Degradation of atrazine by cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate: Different cobalt counteranions in homogenous process and cobalt oxide catalysts in photolytic heterogeneous process.** *Water Res.* **43**, 2513–2521 (2009).
239. Farré, M. J. *et al.* **Degradation of some biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation.** *Chemosphere* **58**, 1127–1133 (2005).
240. Balci, B., Oturan, N., Cherrier, R. & Oturan, M. A. **Degradation of atrazine in aqueous medium by electrocatalytically generated hydroxyl radicals. A kinetic and mechanistic study.** *Water Res.* **43**, 1924–1934 (2009).
241. Oturan, N., Brillas, E. & Oturan, M. A. **Unprecedented total mineralization of atrazine and cyanuric acid by anodic oxidation and electro-Fenton with a boron-doped diamond anode.** *Environ. Chem. Lett.* **10**, 165–170 (2012).
242. Yang, Y., Cao, H., Peng, P. & Bo, H. **Degradation and transformation of atrazine under catalyzed ozonation process with TiO_2 as catalyst.** *J. Hazard. Mater.* **279**, 444–451 (2014).
243. Du, Y., Zhao, L. & Su, Y. **Tantalum (oxy)nitrides: Preparation, characterisation and enhancement of photo-Fenton-like degradation of atrazine under visible light.** *J. Hazard. Mater.* **195**, 291–297 (2011).
244. Lapertot, M. *et al.* **Evaluating Microtox © as a tool for biodegradability assessment of partially treated solutions of pesticides using Fe^{3+} and TiO_2 solar photo-assisted processes.** *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **69**, 546–555 (2008).
245. Chen, C. *et al.* **Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: Products and pathways.** **172**, 675–684 (2009).
246. Campos, F. A. & Medeirosa, A. C. R. A. V. S. **Degradação fotocatalítica de atrazina na presença de catalisadores nanoparticulados.** *Quim. Nova*, **33**, 1874–1876 (2010).
247. Acevedo Quiroz, N., Ramos Gutierrez, D. J., Silva Martínez, S. & Bahena, C. L. **Degradation of Gesaprim Herbicide by Heterogeneous Photocatalysis Using Fe-Doped TiO_2 .** *Int. J. Geosci.* **2**, 669–675 (2011).
248. De Santana, H., Bonancêa, C. E. & Takashima, K. **Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: Efeito de diferentes parâmetros experimentais.** *Quim. Nova* **26**, 807–811 (2003).
249. Belver, C., Han, C., Rodriguez, J. J. & Dionysiou, D. D. **Innovative W-doped titanium dioxide anchored on clay for photocatalytic removal of atrazine.** *Catal. Today* **280**, 21–28 (2017).
250. Minero, C., Maurino, V. & Pelizzetti, E. **Heterogeneous photocatalytic transformations of s-triazine derivatives.** *Res. Chem. Intermed.* **23**, 291–310 (1997).
251. Bianchi, C. L., Pirola, C., Ragaini, V. & Selli, E. **Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation processes.** *Appl. Catal. B Environ.* **64**, 131–138 (2006).

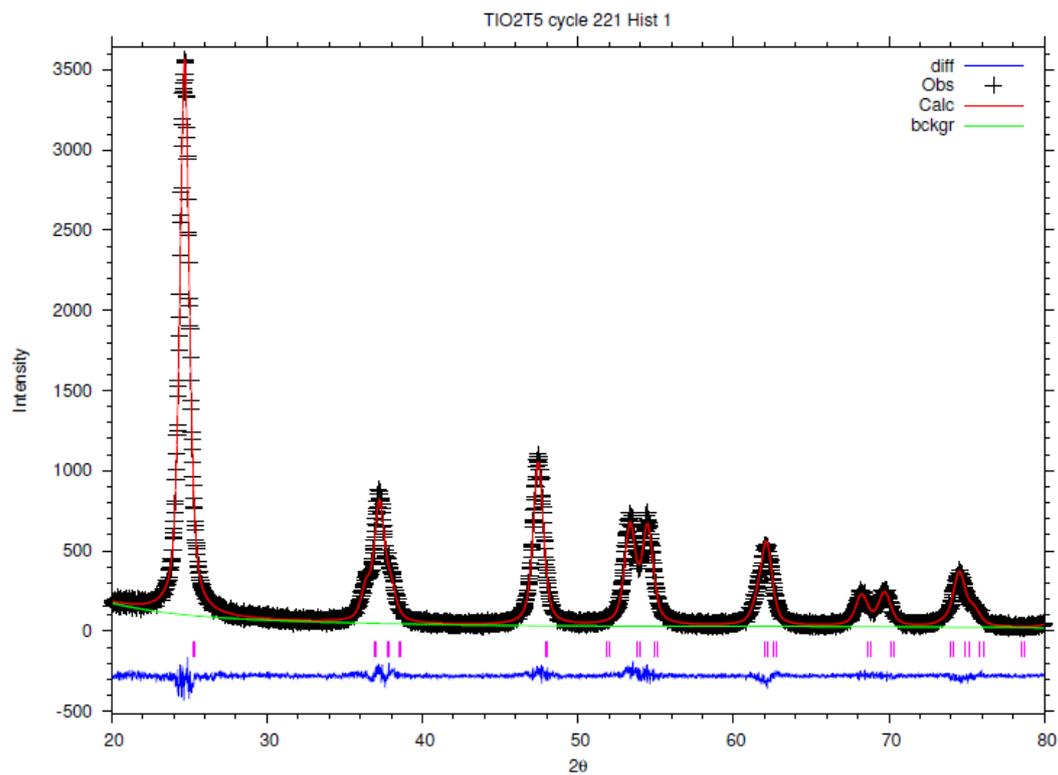
252. Stemmler, K., Gunten, U. R. S. V. O. N. & Du, C.-. *Degradation Kinetics of Atrazine and Its Degradation Products with Ozone and OH Radicals: A Predictive Tool for Drinking Water Treatment*. **34**, 591–597 (2000).
253. Pelizzetti, E. *et al.* *Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides*. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1559–1565 (1990).
254. Pelizzetti, E. *et al.* *Degradation of atrazine in soil through induced photocatalytic processes*. *Soil Science* **150**, 523–526 (1990).
255. Pelizzetti, E., Minero, C., Borgarello, E., Tinucci, L. & Serpone, N. *Photocatalytic Activity and Selectivity of Titania Colloids and Particles Prepared by the Sol-Gel Technique: Photooxidation of Phenol and Atrazine*. *Langmuir* **9**, 2995–3001 (1993).
256. Hu, X., Ā, J. L. & Jiang, G. Original Paper *Determination of atrazine, desethyl atrazine and desisopropyl atrazine in environmental water samples using hollow fiber-protected liquid-phase microextraction and high performance liquid chromatography*. **186**, 181–186 (2007).
257. Amadori, M. & Cordeiro, G. *Extraction method for the determination of atrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine in agricultural soil using factorial design*. *J. Brazilian Chem. Society* **24**, 483–491 (2013).
258. Wittmann, C. & Hock, B. *Development of an Enzyme Immunoassay for the Analysis of the Atrazine Metabolite Hydroxyatrazine*. **22**, (1994).
259. Delaire, J. *Study of the Mechanisms of the Photodegradation of Atrazine in the Presence of Two Photocatalysts: TiO₂ and Na₄W₁₀O₃*. **55**, 3401–3412 (1999).
260. American Public Health Association (APHA). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. (1999).
261. Wu, G.-Q., Bi, W.-H., Lui, J.-M. & Fu, G.-W. *Determination of Chemical Oxygen Demand in Water Using Near Infrared Transmission and UV Absorbance Method*. **31**, 1486–1489 (2011).

Apêndice

Difratogramas de Refinamento Rietveld para as amostras P25, TiO₂ puras e contendo Zn e W.



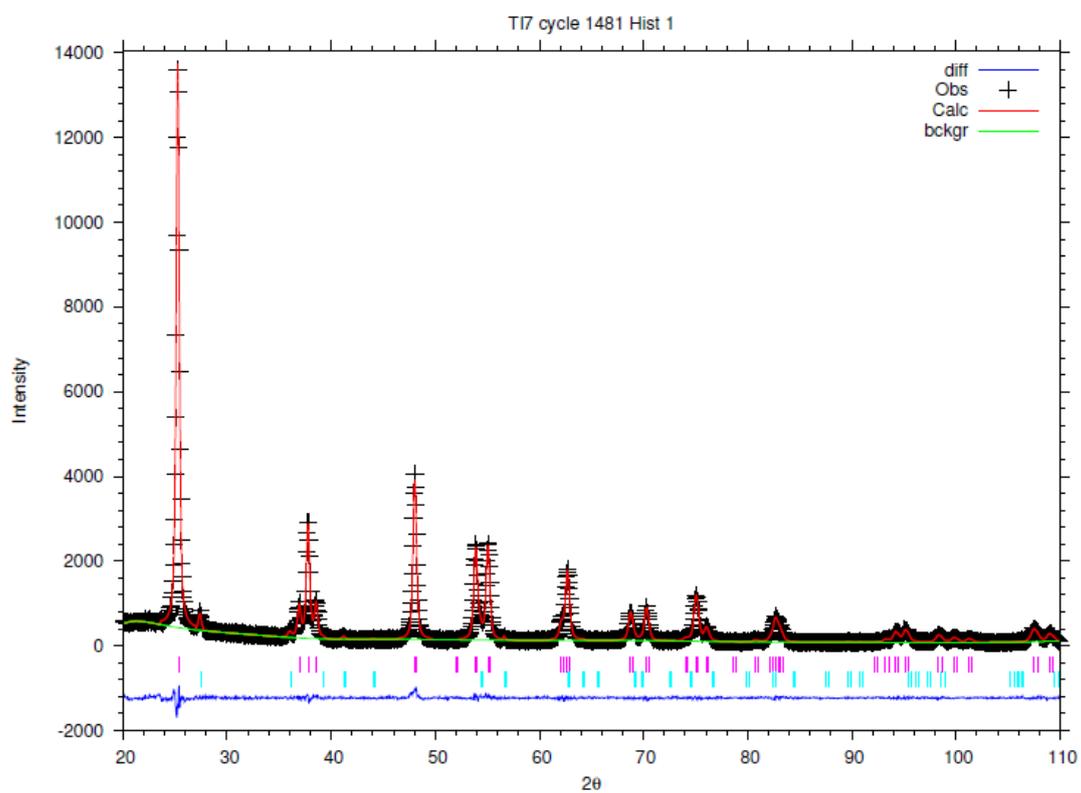
Amostra = P25
CHI**2 = 1.175
F= 0.0409



Amostra = TiO₂-T500

CHI**2 = 1.223

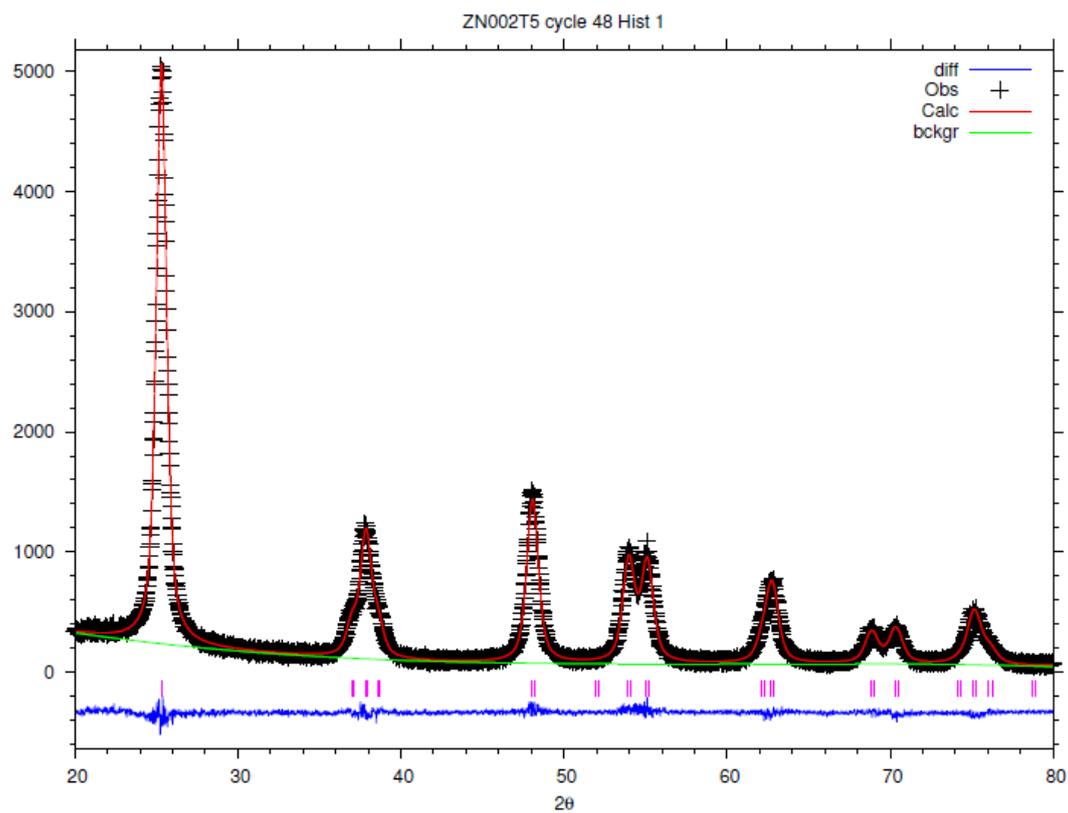
F= 0.0317



Amostra = TiO₂-T700

CHI**2 = 1.626

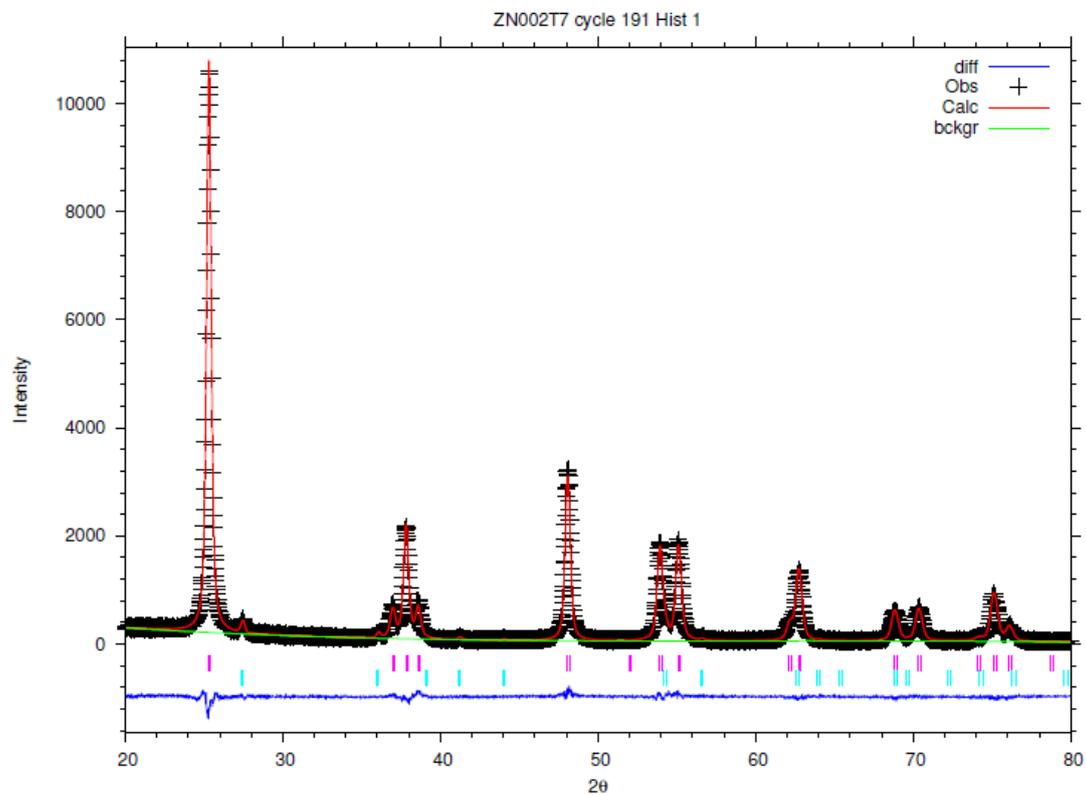
F= 0.0255



Amostra = Zn 0,02-T500

CHI**2 = 1.236

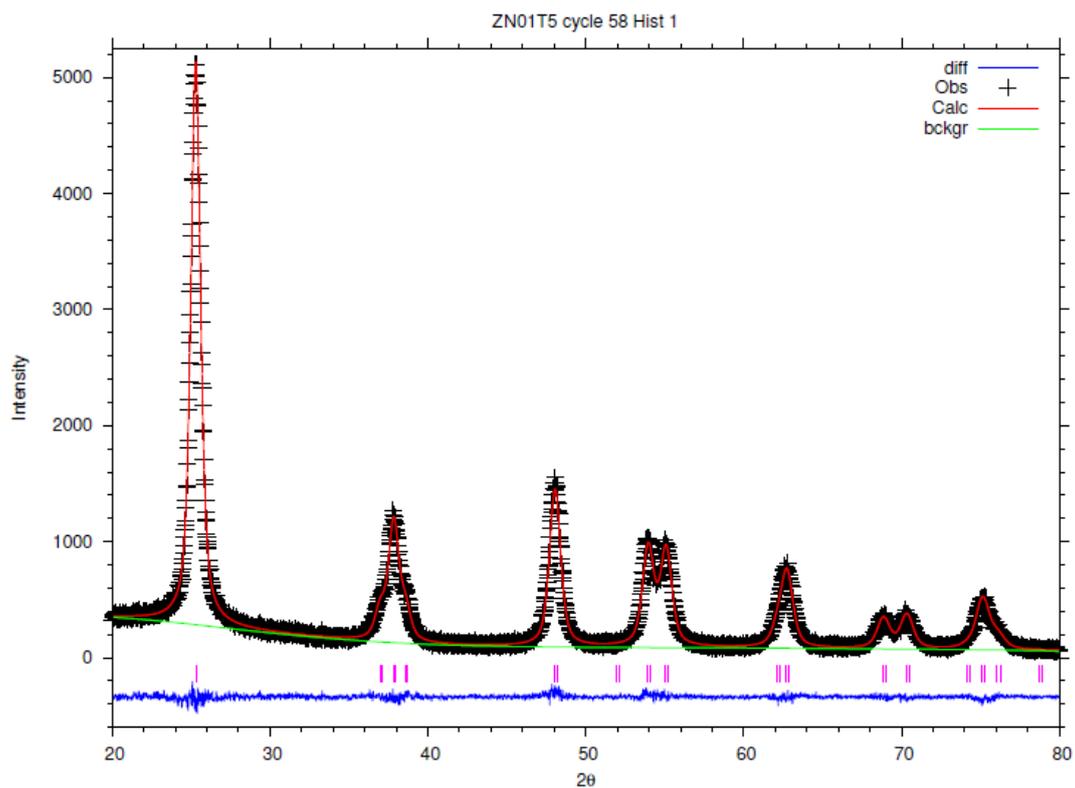
F= 0.0566



Amostra = Zn 0,02-T700

CHI**2 = 1.627

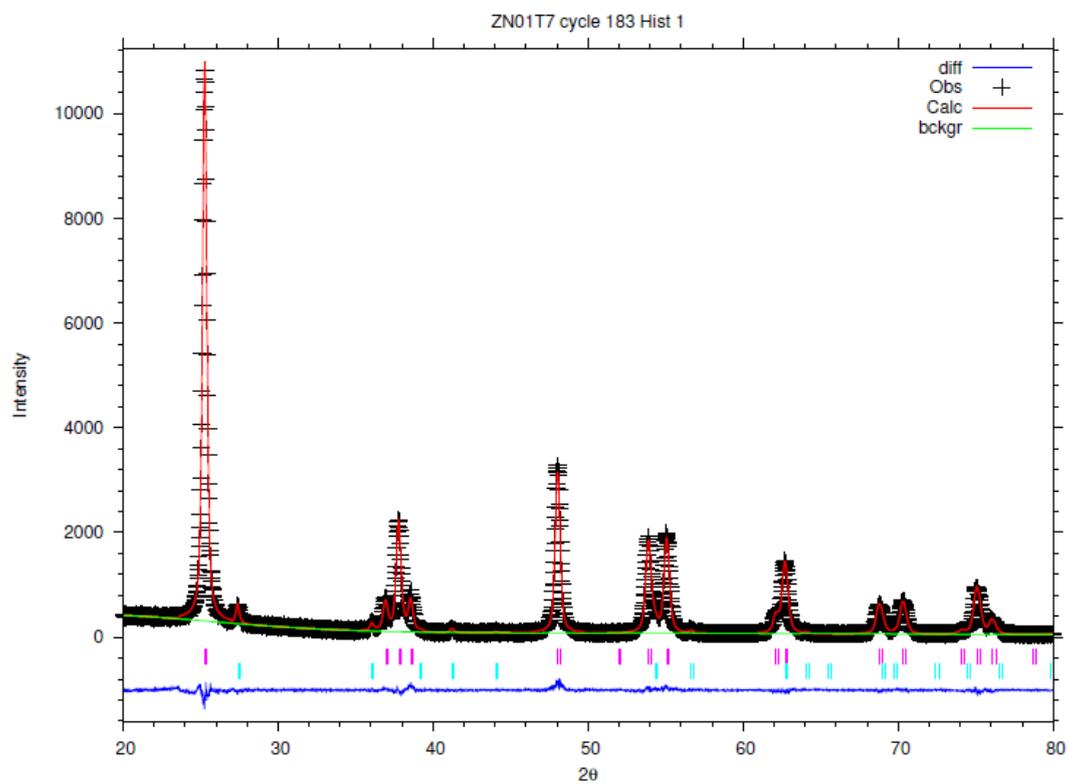
F= 0.0944



Amostra = Zn 0,1-T500

CHI**2 = 1.183

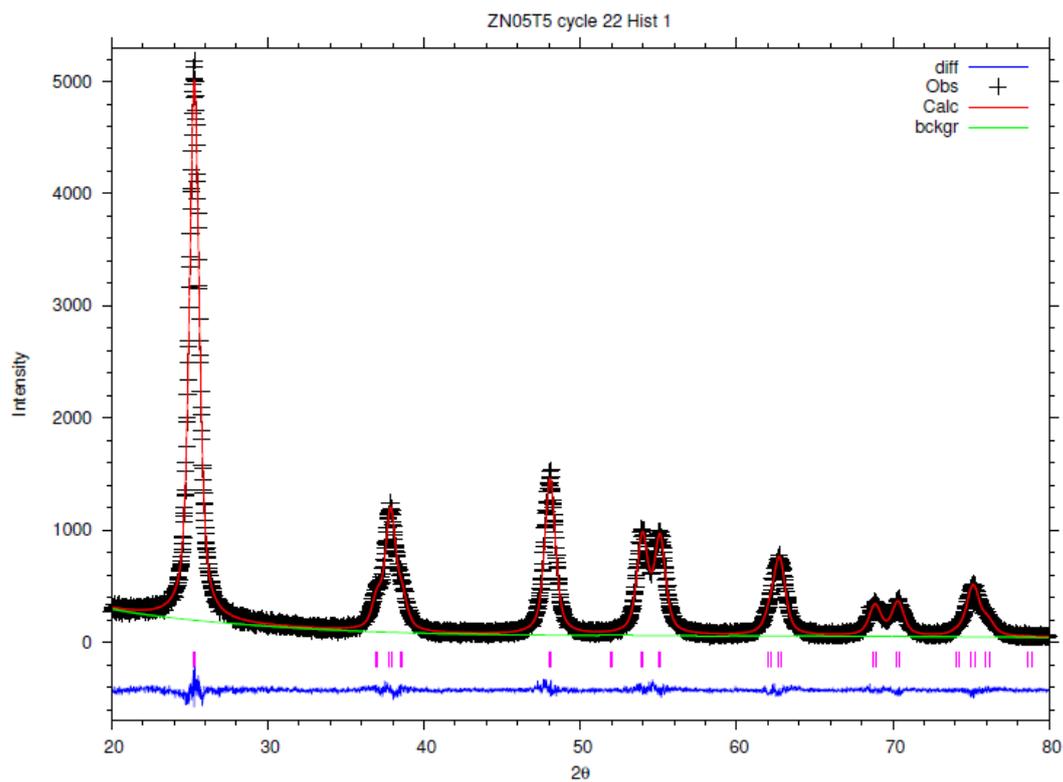
F= 0.0207



Amostra = Zn 0,1-T700

CHI**2 = 1.462

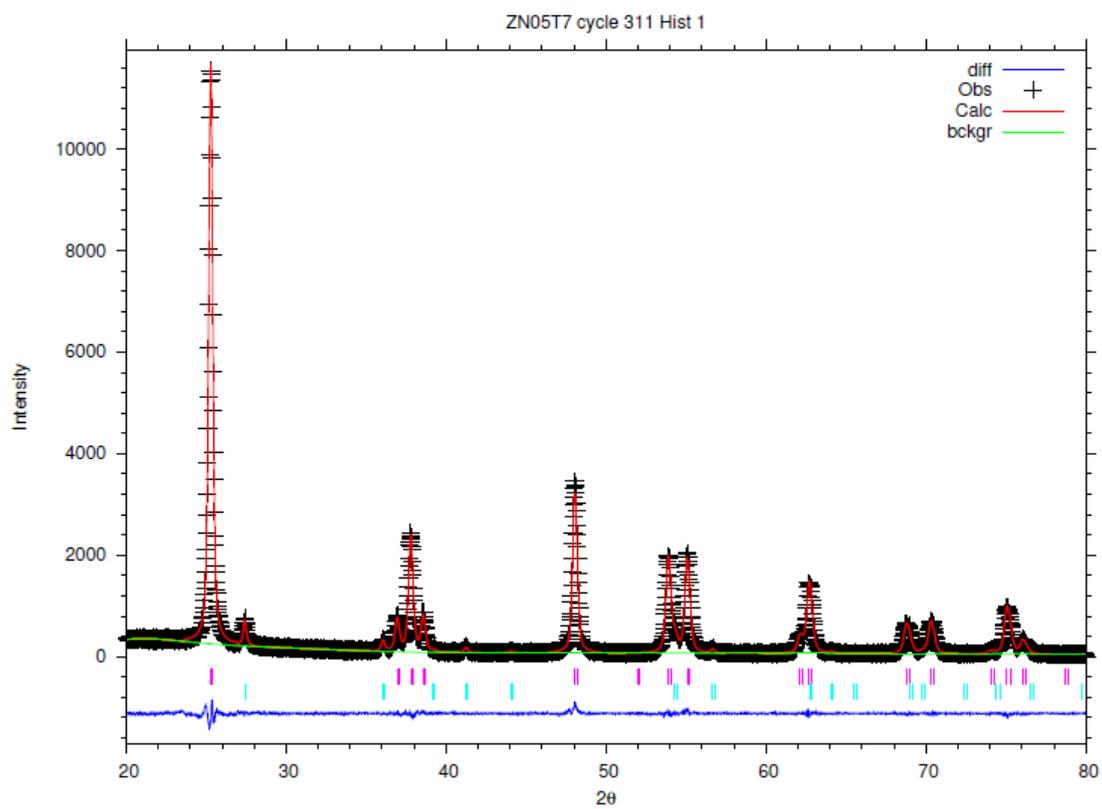
F= 0.0310



Amostra = Zn 0,5-T500

CHI**2 = 1.231

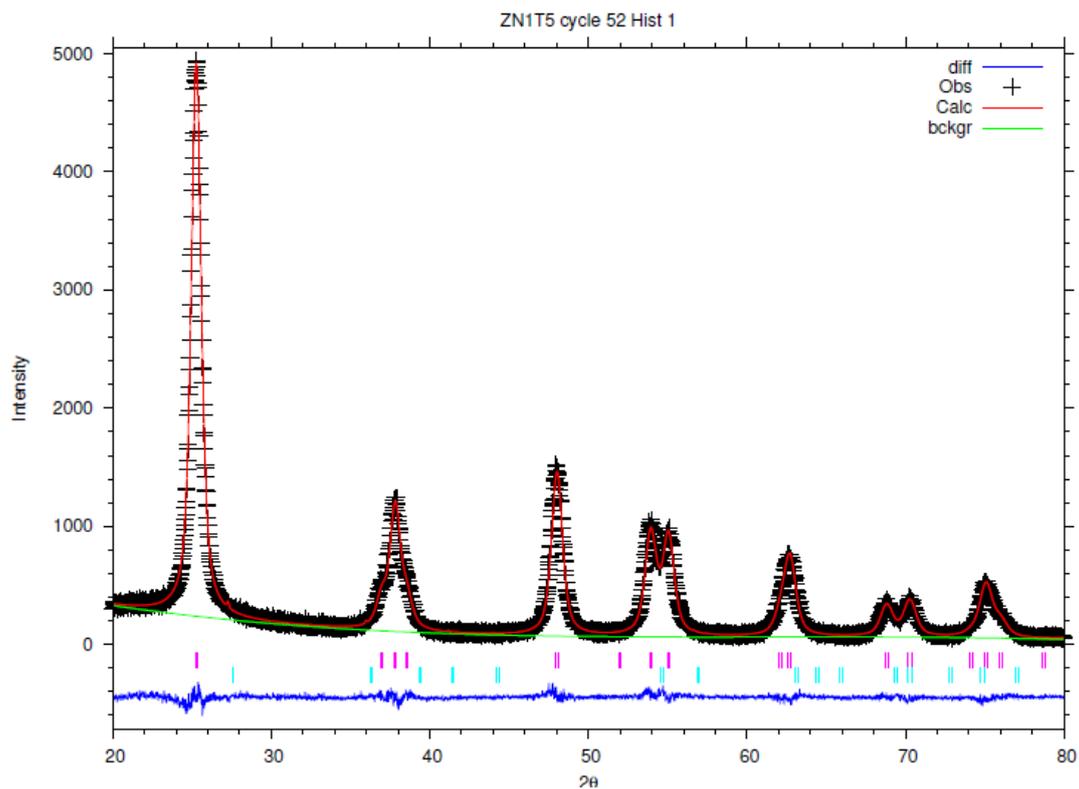
F= 0.0163



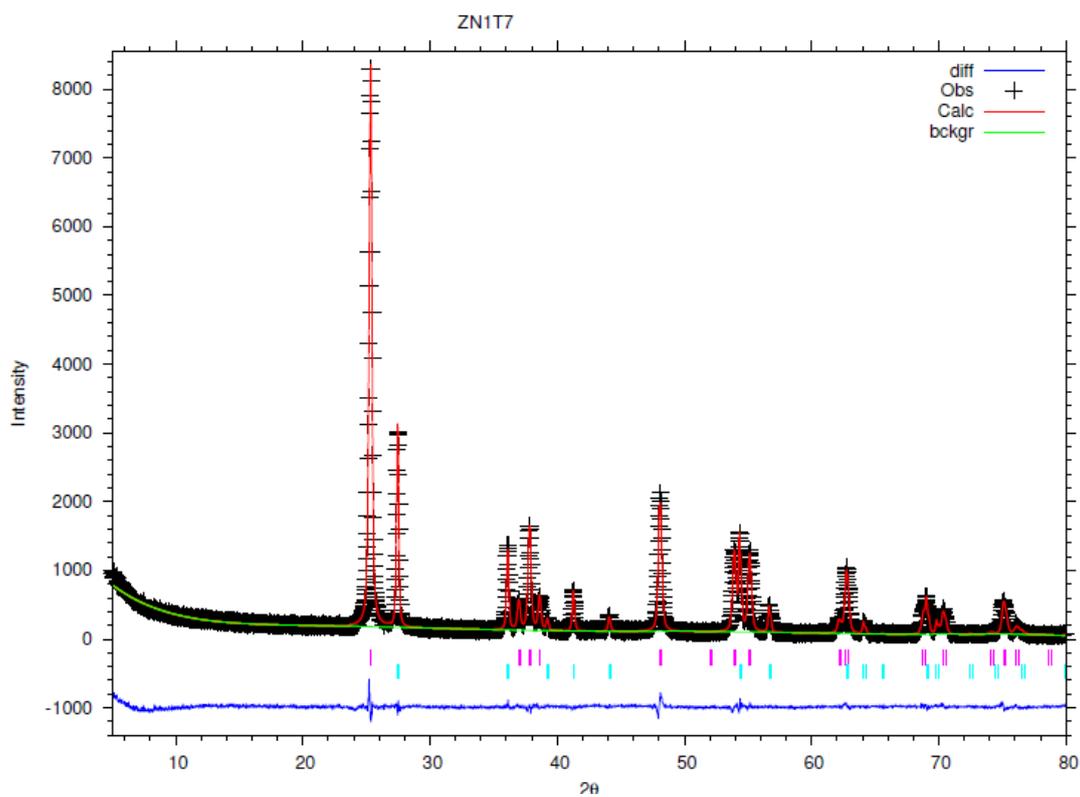
Amostra = Zn 0,5-T700

CHI**2 = 1.399

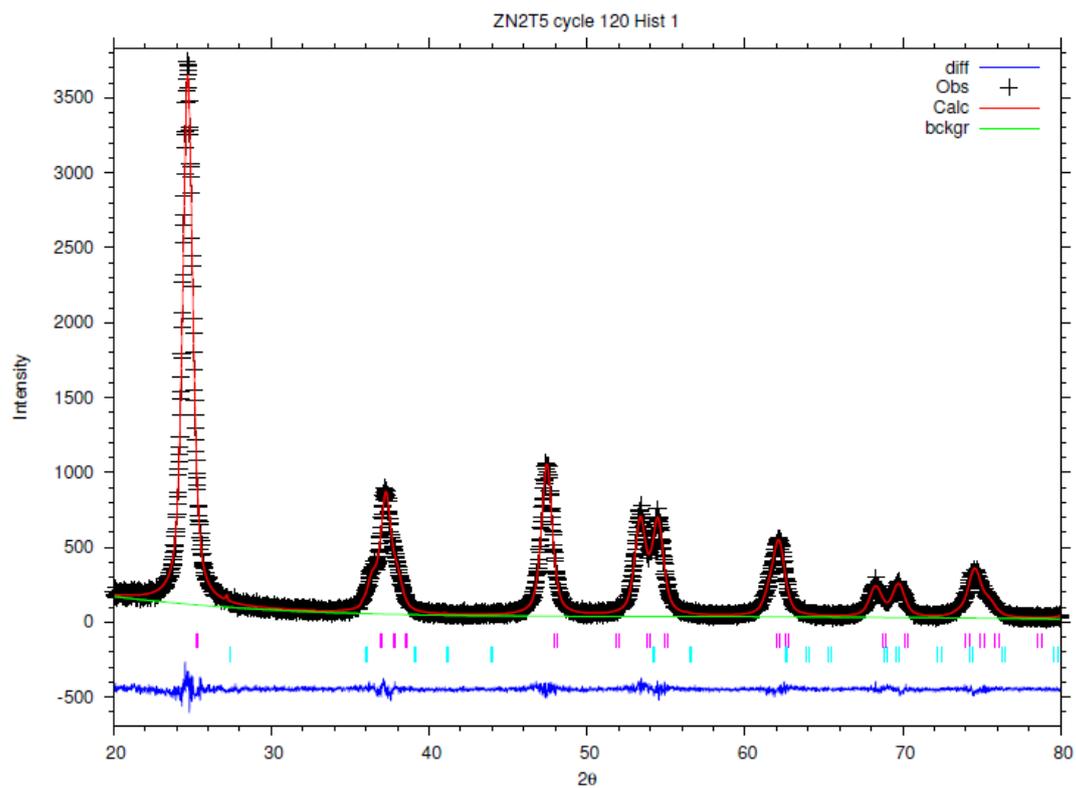
F= 0.0361



Amostra = Zn 1,0-T500
 $\text{CHI}^{**2} = 1.383$
 $F = 0.0490$



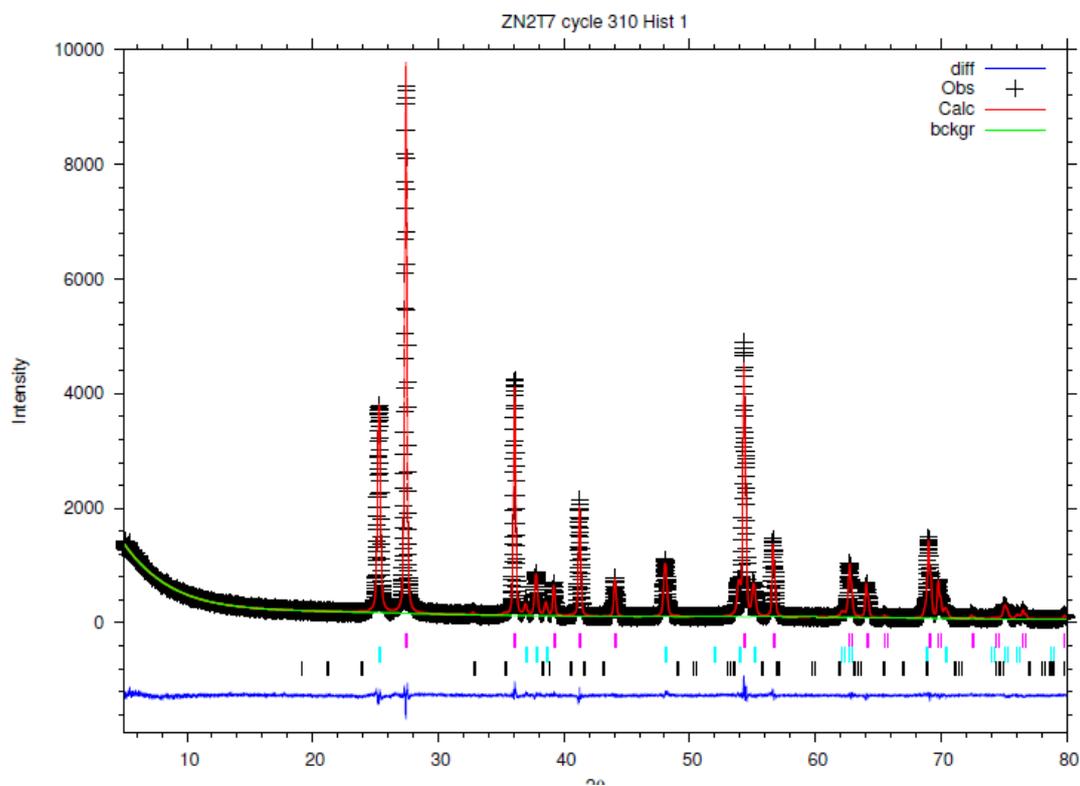
Amostra = Zn 1,0-T700
 $\text{CHI}^{**2} = 1.481$
 $F = 0.0913$



Amostra = Zn 2,0-T500

$\text{CHI}^{**2} = 1.178$

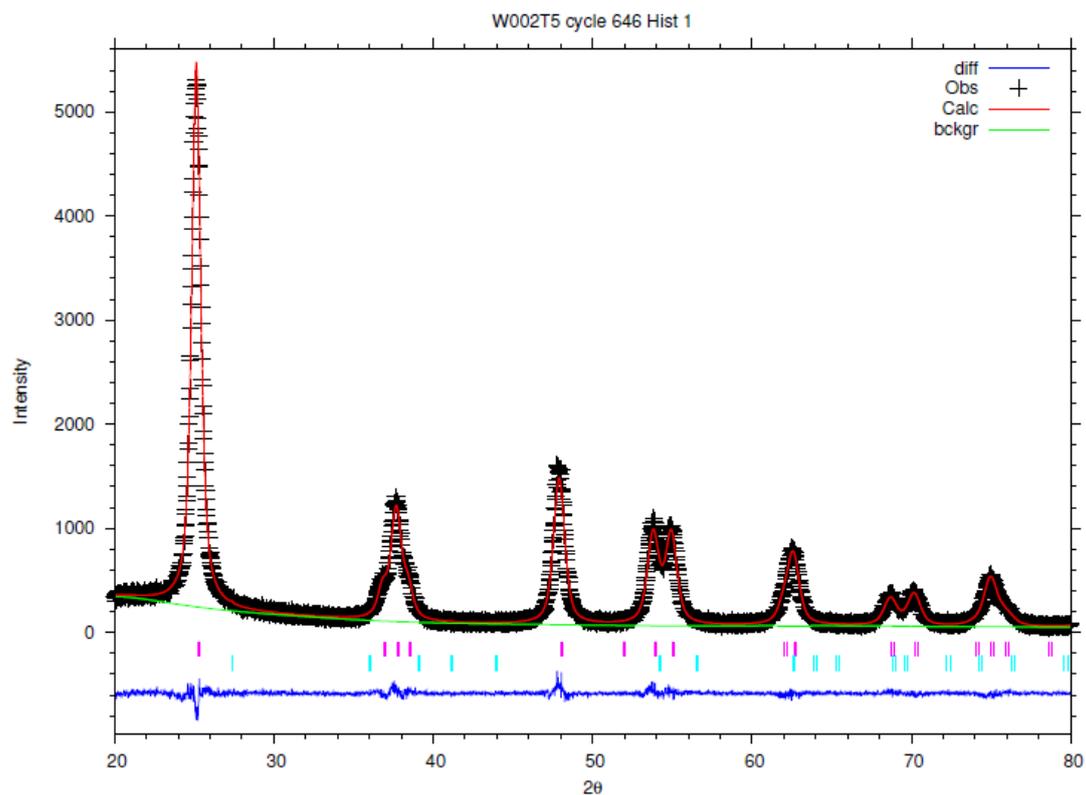
F= 0.0223



Amostra = Zn 2,0-T700

$\text{CHI}^{**2} = 1.072$

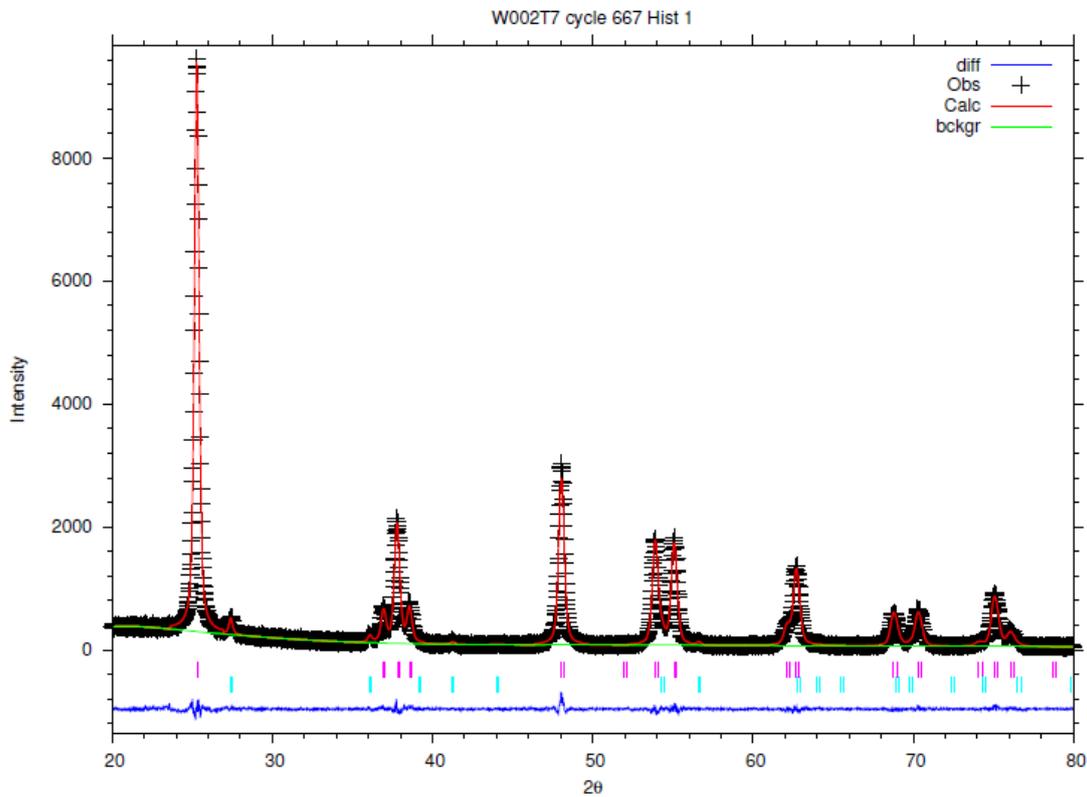
F= 0.0429



Amostra = W 0,02-T500

CHI**2 = 1.266

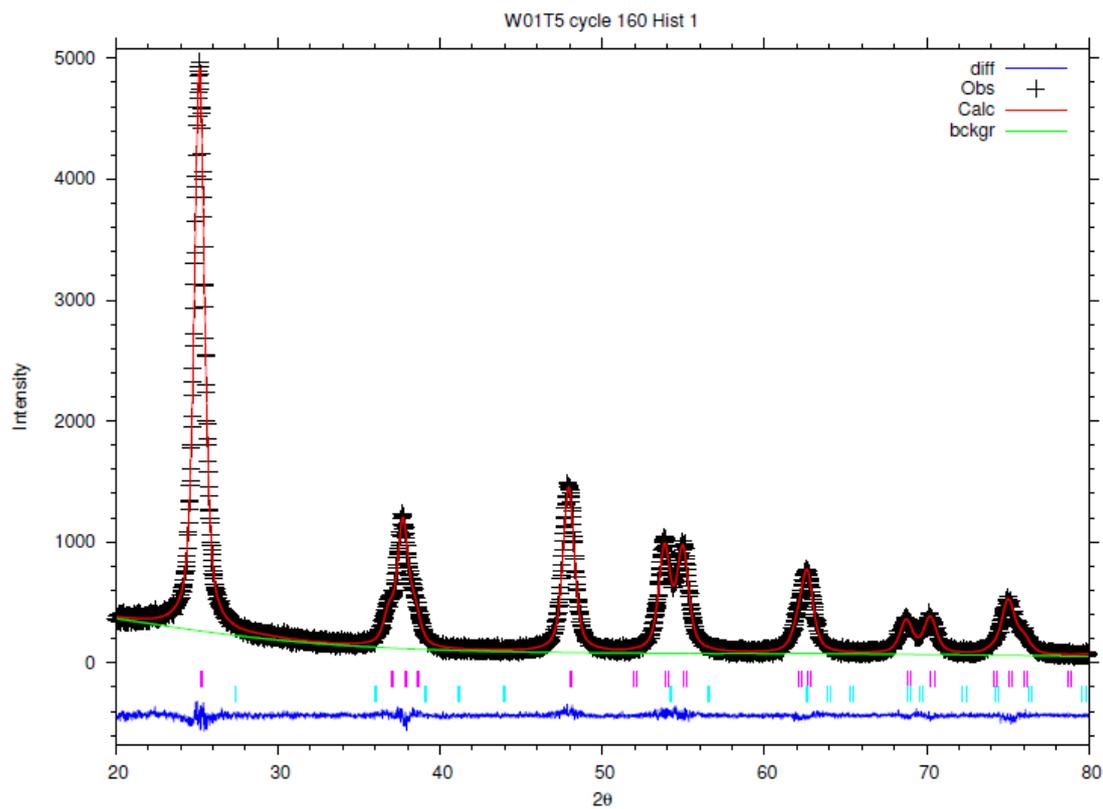
F= 0.0215



Amostra = W 0,02-T700

CHI**2 = 1.332

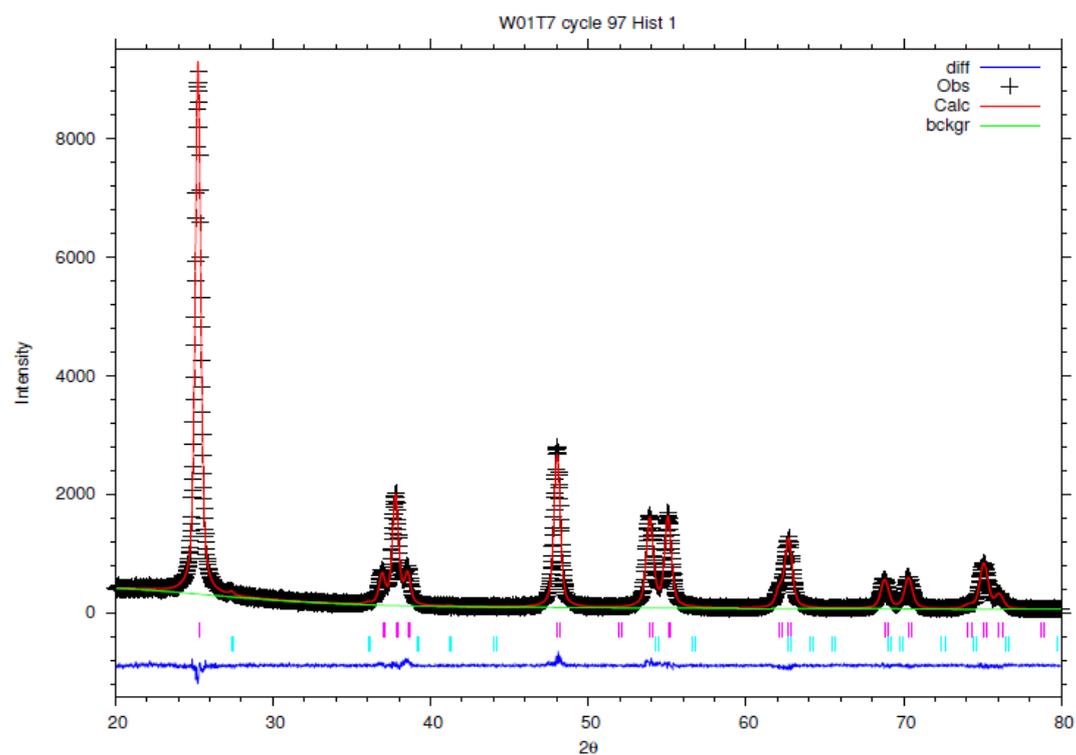
F= 0.0283



Amostra = W 0,1-T500

CHI**2 = 1.128

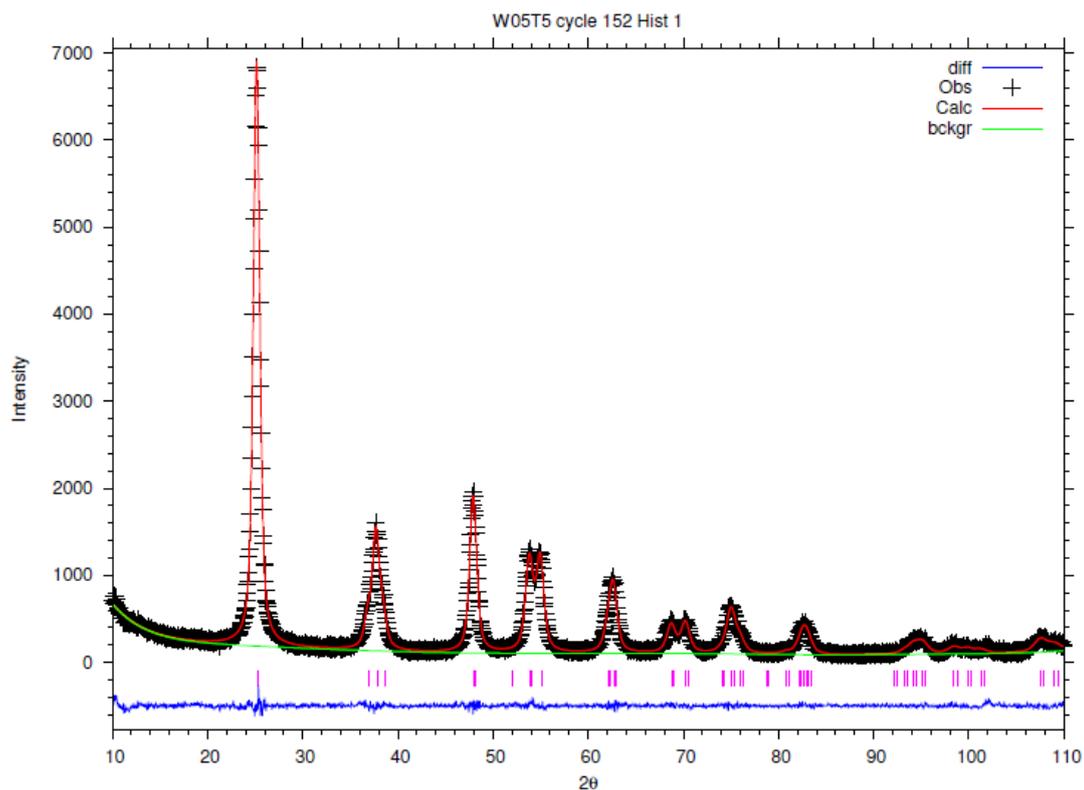
F= 0.0189



Amostra = W 0,1-T700

CHI**2 = 1.260

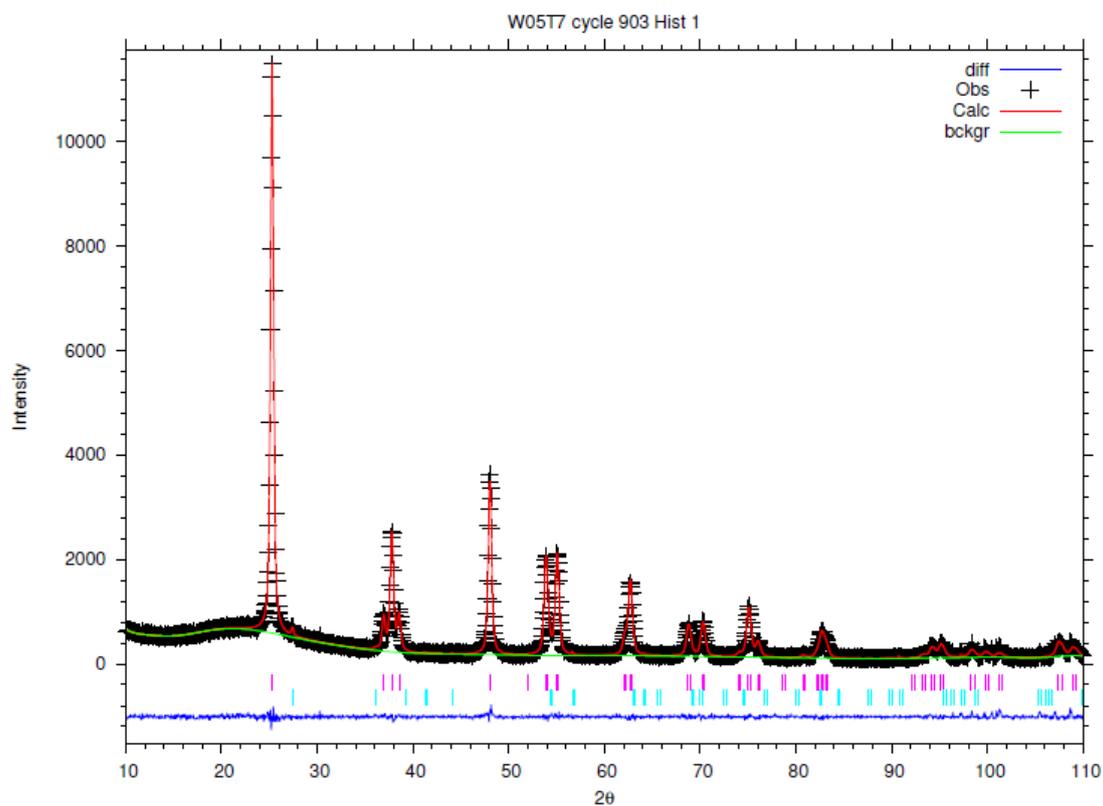
F= 0.0265



Amostra = W 0,5-T500

CHI**2 = 1.455

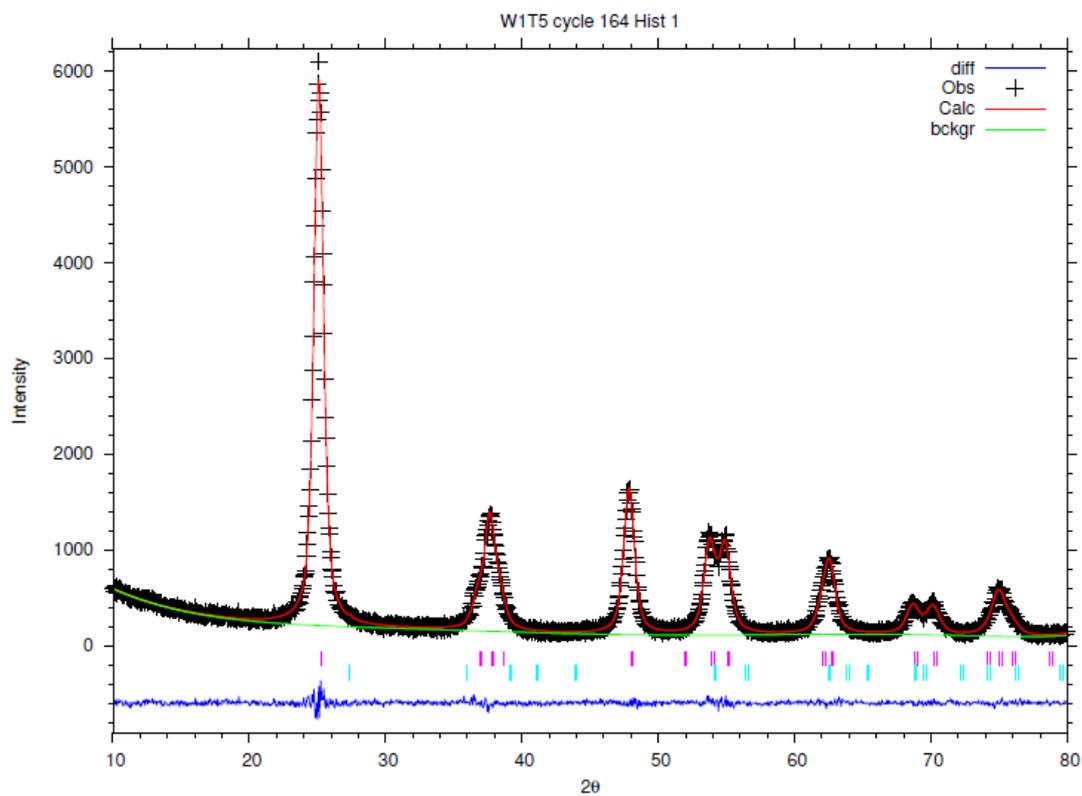
F= 0.0242



Amostra = W 0,5-T700

CHI**2 = 1.919

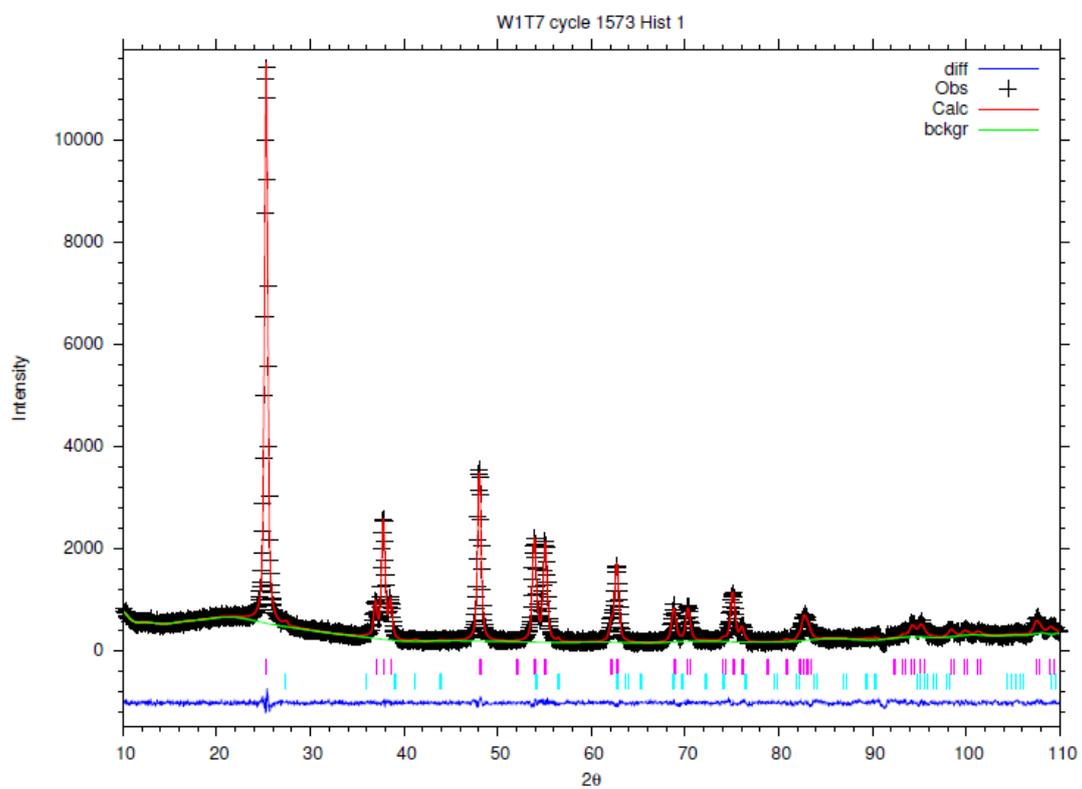
F= 0.0340



Amostra = W 1,0-T500

$\text{CHI}^2 = 1.269$

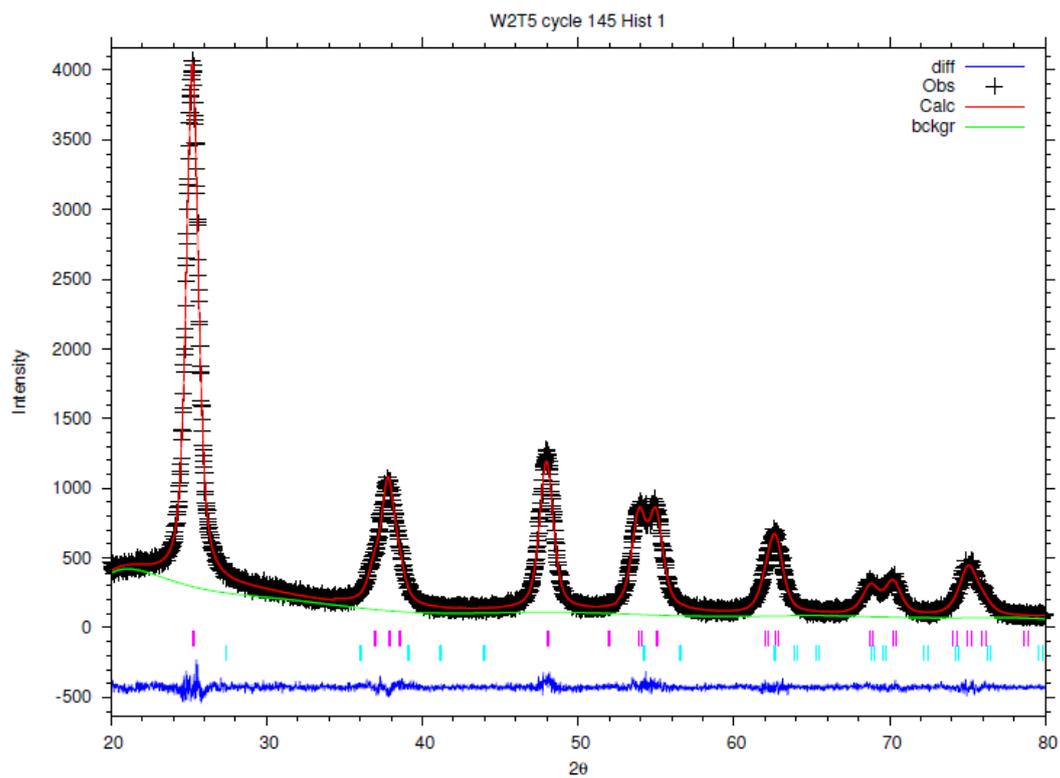
$F = 0.0111$



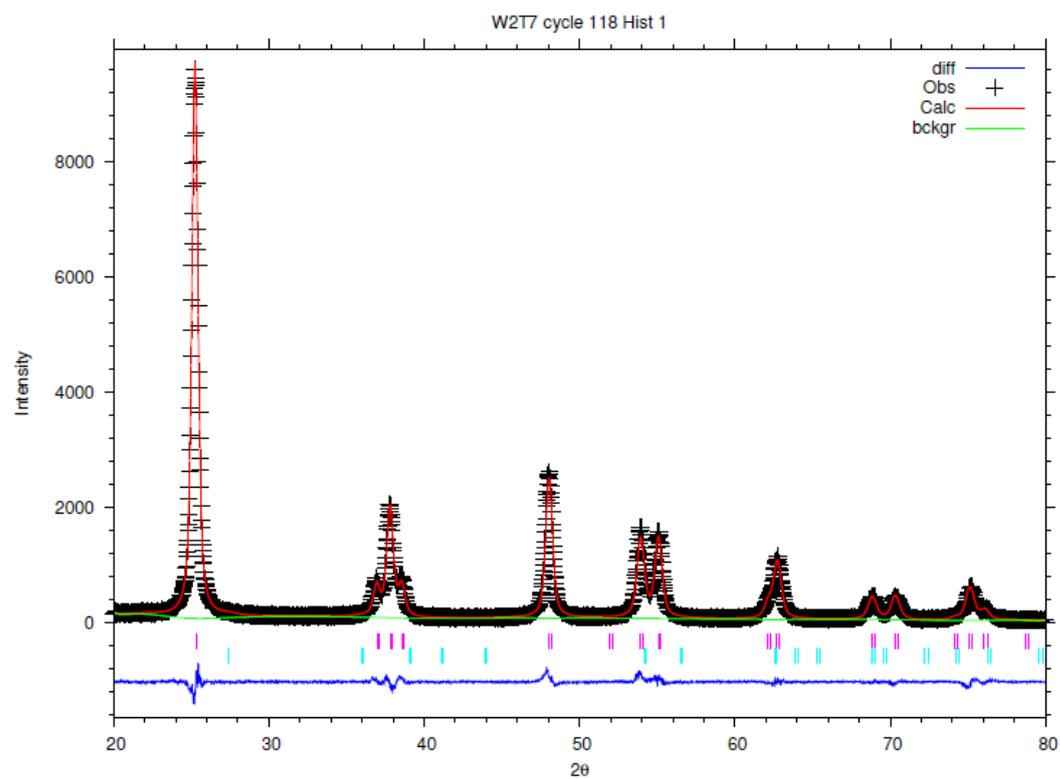
Amostra = W 1,0-T700

$\text{CHI}^2 = 2.175$

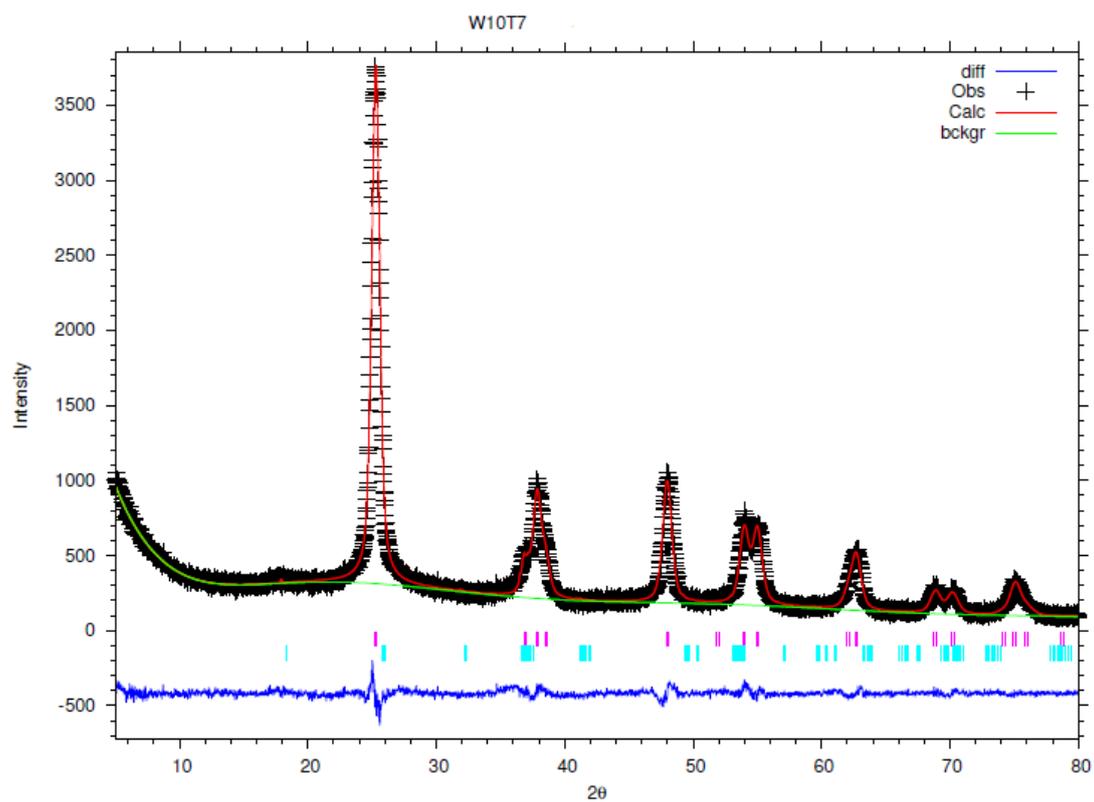
$F = 0.0319$



Amostra = W 2,0-T500
CHI**2 = 1.154
F= 0.0127



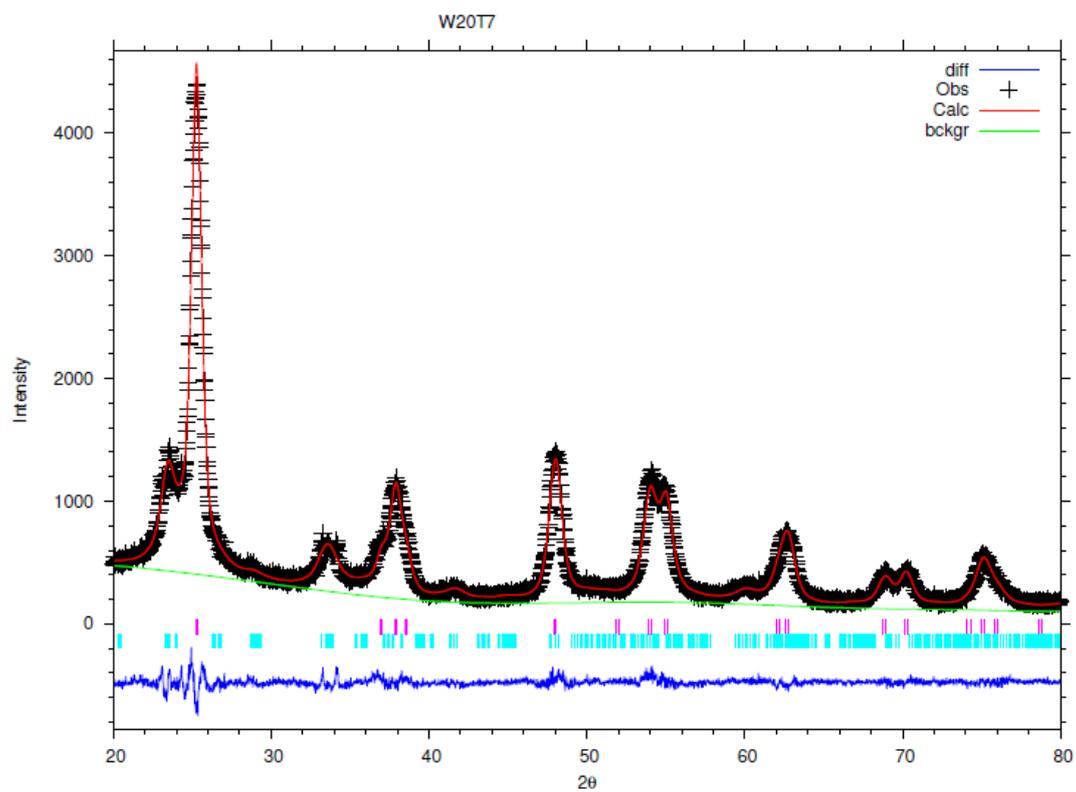
Amostra = W 2,0-T700
CHI**2 = 1.891
F= 0.0278



Amostra = W 10,0-T700

CHI**2 = 1.142

F= 0.0207



Amostra = W 20,0-T700

CHI**2 = 1.678

F= 0.0695

